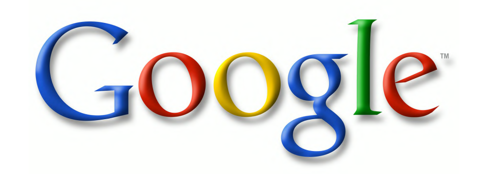


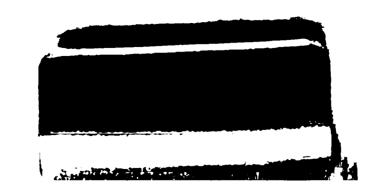


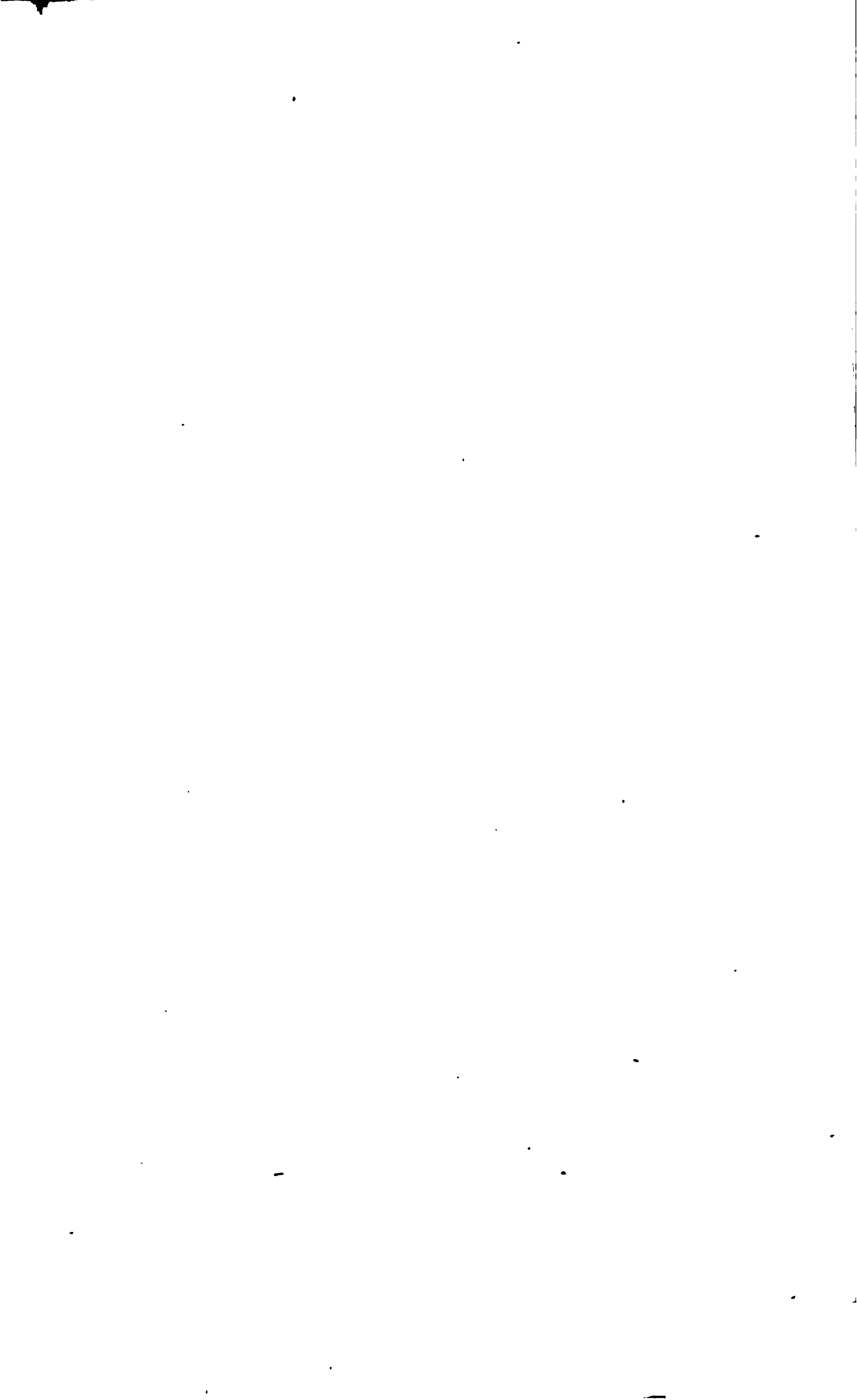


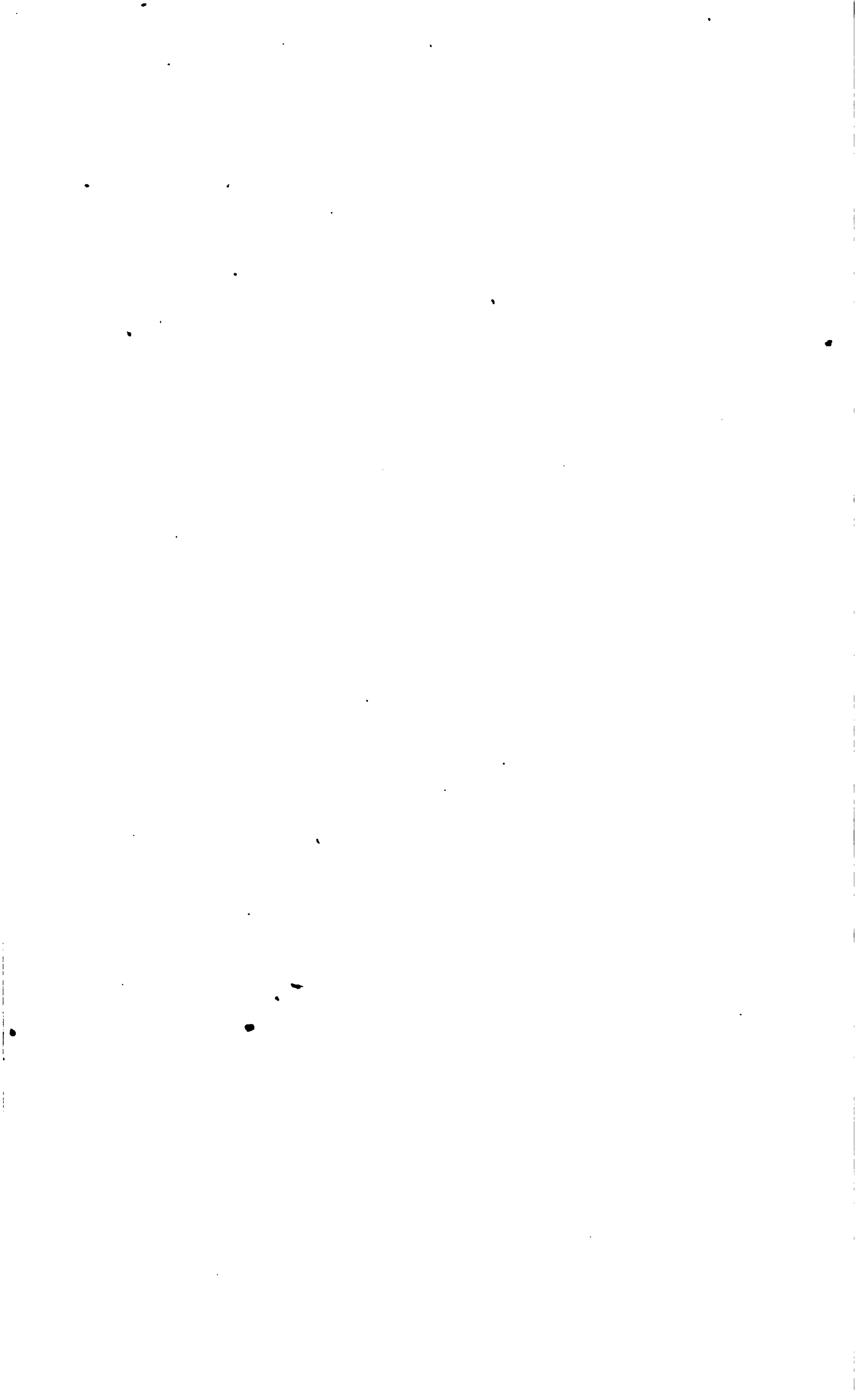

B. WESTERMANN & CO.
NEW YORK
290 Broadway


Eugene W. Hilgard


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS





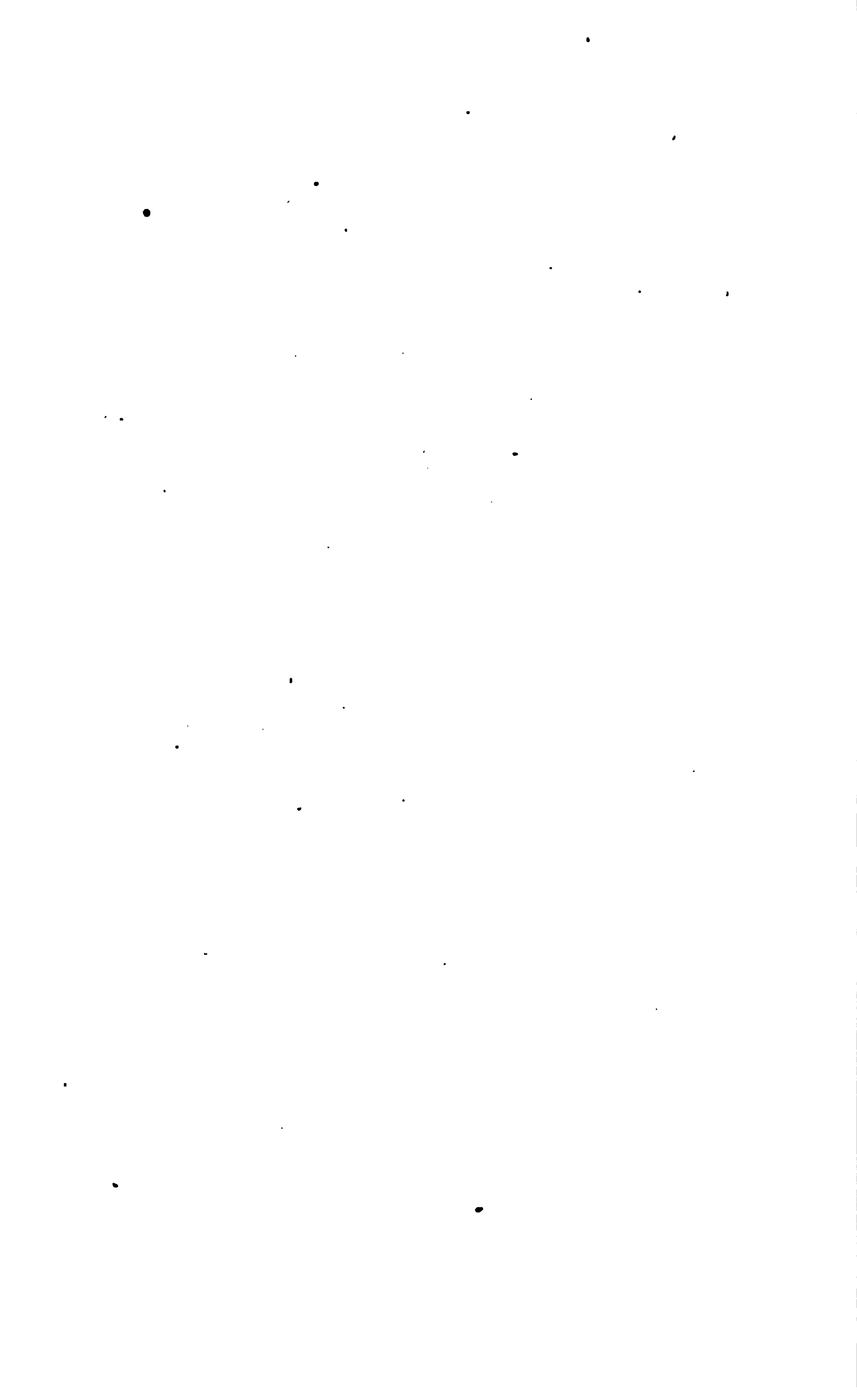


GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

CHEMIE.



AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

MIT

BENUTZUNG DES ALLGEMEINEN THEILES

VON

DR. THOMAS GRAHAM'S 'ELEMENTS OF CHEMISTRY'

VON

DR. FR. JUL. OTTO,
MEDIZINALRATH UND PROFESSOR DER CHEMIE AM COLLEGIO CAROLINO
ZU BRAUNSCHWEIG.

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ZWEITEN BANDES ERSTE ABTHEILUNG.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1852.

Einleitung

in den

ersten Unterricht der Chemie.



Einleitung

zu

dem ersten Unterrichte in der Chemie.

Die Chemie ist es, in deren Gebiet wir eintreten wollen, eine Wissenschaft, eben so ausgezeichnet dadurch, dass sie Denen, die sich mit ihr beschäftigen, grossen geistigen Genuss gewährt, und dass sie das Gemüth erhebt, indem sie die höchst weise Einrichtung der Oeconomie der Natur zur klareren Anschauung bringt, als wichtig wegen des ausserordentlichen Einflusses, den sie auf das materielle Wohl der Menschheit ausübt.

Wann und wo die Wissenschaft entstanden und woher sie den Namen hat, kann mit Sicherheit nicht angegeben werden. Zur Zeit, wo man die Worte Chemie und Alchemie für gleichbedeutend nahm, und auch nehmen konnte, weil beide ziemlich dasselbe bezeichneten, meinte man, sie sei arabischen Ursprungs, und diese Meinung fand darin eine Stütze, dass wir in der That das erste umfassende Werk über Chemie einem Araber, Dschafar oder Geber, der im neunten Jahrhundert lebte, verdanken. Es ist jetzt aber gewiss, dass Name sowohl als Sache weit früher bekannt waren. Das Wort Chemie (*χημευτική*) findet sich bereits bei Zosimos von Panopolis, einem griechischen Schriftsteller aus der ersten Hälfte des fünften Jahrhunderts; auch wissen wir durch Suidas, im elften Jahrhundert, und Johann von Antiochien, im siebenten Jahrhundert, dass der Kaiser Diocletian im dritten Jahrhundert der Aegypter Bücher über die Chemie des Goldes und Silbers (*περὶ χημίαν χρύσου καὶ ἀργύρου*) verbrennen liess. Das älteste bekannte Vorkommen des Wortes Chemie ist bei Julius Firmicus Maternus, einem römischen Schriftsteller, der unter Constantin dem Grossen, zu Ende des dritten und zu Anfang des vierten Jahrhunderts, lebte. Derselbe schrieb eine Astronomie, unter dem Titel Mathesis, worin er auch von dem Einflusse handelt, welchen der Stand des Mondes zu einem Planeten während der Stunde der Geburt eines Menschen auf die Neigungen desselben ausübt. Wenn der Mond im Zeichen des Saturn steht, sagt er,

wird der Mensch befähigt sein zur *scientia Chemiae* *). Da sich hier das Wort Chemie ohne weitere Erläuterung gebraucht findet, so musste zu jener Zeit schon allgemein bekannt sein, was unter Chemie verstanden wurde.

Wahrscheinlich ist Aegypten die Wiege unserer Wissenschaft, das heisst, wahrscheinlich wurden zuerst in Aegypten chemische Processe nach gewissen Regeln und mit bestimmten Zwecken ausgeführt, und chemische Thatsachen so gesammelt, dass von einer Wissenschaft die Rede sein konnte. Dafür spricht vorzüglich, dass unsere Wissenschaft den Namen führt, welchen die Aegypter ihrem Lande gaben. Nach Plutarch nannten nämlich die Aegypter ihr Land: Chemia, wegen der schwarzen Farbe seines Erdreichs, und auf dieselbe Weise bezeichneten sie das Schwarze im Auge **). Die alten Namen Aegyptens in den heiligen Gesängen der Hebräer sind Chemi, Cham oder Chami. Die Inschrift von Rosette hat chmi. Die geheimnissvolle Wissenschaft, welche von der Zersetzung und Umwandlung der Körper handelt, hat hiernach ihren Namen von dem Lande erhalten, in welchem sie entweder zuerst oder doch mit besonderem Eifer betrieben wurde; sie ist die Wissenschaft Aegyptens, des schwarzen Landes. Hat es mit dieser Ableitung seine Richtigkeit, so wäre damit zugleich einiger Aufschluss verschafft über die deutschen Worte: Schwarzkunst und Schwarzkünstler.

Einige leiten das Wort Chemie ab von χέω oder χεύω, ich schmelze, andere von χύμος, Saft, wonach man Chymie, nicht Chemie schreiben müsste, wie es eine Zeit lang wirklich üblich war. Aber wie wir gesehen haben, findet sich bei den frühesten Schriftstellern stets Chemie (χημία oder χημεῖα); erst später kommt Chymie (χυμία) vor, und man kann annehmen, dass diese Schreibart durch die verschiedene Aussprache des η entstanden. Eben so sind die Worte Alchemie und Alchymie jünger als die Worte Chemie und Chymie, und es lässt sich glauben, dass jene aus diesen, durch Vorsetzung des Artikels, von den Arabern gebildet sind, welche die Wissenschaft von den Alexandrinern aufnahmen und durch welche die Wissenschaft vorzugsweise in Europa verbreitet wurde (Poggendorff im Handwörterbuch der Chemie, Artikel: Chemie; Kopp: Geschichte der Chemie, Bd. II. S. 4 u. f.).

In Bezug auf ihre Entwickelung unterscheidet sich die Chemie von den meisten anderen Wissenschaften dadurch, dass ihr Zweck zu verschiedenen Zeiten als ein ganz verschiedener aufgefasst wird, oder, wenn man will, dass ein und derselbe Name sehr verschiedenartigen Bestre-

*) *Si fuerit haec domus Mercurii, dabit Astronomiam; si Veneris, cantilenas et laetitiam; si Martis, opus armorum et instrumentorum; si Jovis, divinum cultum scientiamque in lege; si Saturni, scientiam Chemiae.*

**) *De Iside et Osiride:* ἔτι τὴν Αἴγυπτον ἐν τοῖς μάλιστα μελάγγειον οὖσαν, ὥσπερ τὸ μέλαν τοῦ ὀφθαλμοῦ, χημία καλοῦσι. *Praeterea Aegyptum quae vel maxime nigram habet terram, tanquam nigram oculi partem, chemia vocant.*

bungen beigelegt wird. Der Heilkunde, der Medicin beständiges Ziel ist Heilung der Krankheiten gewesen; der Pflanzenkunde, der Botanik hat nie ein anderer Zweck vorgeschwebt, als der, die Pflanzen kennen zu lernen und sie zu ordnen. Anders ist es mit der Chemie. Zu einer Zeit verstand man unter Chemie die Kunst, Gold zu machen; zu einer anderen Zeit wurde es als eigentliche Aufgabe der Chemie angesehen, Krankheiten zu erklären und zu heilen; zur Erkenntniss ihres richtigen Zweckes ist die Chemie erst spät gekommen. Der Umstand, dass das, was wir jetzt als das Ziel der Chemie ansehen, früher, als die Chemie noch Goldmacherkunst war oder als sie nur zu medicinischen Zwecken diente, als Hülfsmittel zur Erreichung dieser Zwecke benutzt wurde, vermittelt, wie der Name Chemie so verschiedenartigen Richtungen beigelegt werden konnte.

Kopp, in seiner trefflichen Geschichte der Chemie, theilt hiernach die Geschichte der Chemie in drei Hauptabschnitte. Die ältere Geschichte der Chemie umfasst den Zeitraum, wo Beobachtungen über einzelne chemische Thatsachen vorliegen, wo aber die Erkenntniss chemischer Thatsachen noch nicht mit dem Streben, sie alle zur Erreichung eines bestimmten Zweckes zu benutzen, verbunden ist. Um das vierte Jahrhundert fing man an, die chemischen Kenntnisse zusammenzufassen und als Ganzes zu betrachten, aber man erkannte nicht sogleich den wahren Zweck; die mittlere Geschichte der Chemie begreift die Zeit in sich, wo die Wissenschaft anderem als dem wahren Zwecke diente. Sie zerfällt in das Zeitalter der Alchemie, vom vierten Jahrhundert bis zum ersten Viertel des sechszehnten Jahrhunderts, und in das Zeitalter der medicinischen Chemie, bis zur Mitte des siebzehnten Jahrhunderts. Die neuere Geschichte der Chemie datirt von der Zeit, wo sich die Wissenschaft ihres wahren Zweckes bewusst wurde.

Dies führte zu der Frage: was ist der wahre Zweck der Chemie? womit beschäftigt sich die Chemie? welche Aufgabe hat die Wissenschaft zu lösen? Den in die Wissenschaft Eintretenden mit wenigen Worten deutlich zu machen, was heut zu Tage die Aufgabe der Chemie ist, dürfte kaum möglich sein, da man genöthigt ist, in die Definition Worte aufzunehmen, mit denen man erst durch längere Beschäftigung mit der Wissenschaft selbst den richtigen Begriff verbinden lernt. Wenn der Botaniker sagt, die Botanik ist die Wissenschaft von den Pflanzen, so wird diese Definition seiner Wissenschaft von Jedermann verstanden. Wäre es dem Chemiker eben so leicht, die Aufgabe seiner Wissenschaft so richtig und allgemein verständlich in wenigen Worten auszudrücken, so würde man nicht die Lehrbücher der Chemie mit so ungemein verschiedenen Definitionen eröffnet sehen. Was sich nun nicht durch wenige Worte erreichen lässt, kann doch durch Betrachtungen und Erörterungen manchfacher Art erreicht werden. So gelingt es recht wohl, die Aufgabe der Chemie verständlich zu machen, wenn man die Stelle ermittelt, welche die Chemie neben anderen, ihr verwandten Wissenschaften, einnimmt.

Die Chemie gehört zu den Naturwissenschaften, zu den Wissenschaften, welche sich mit den sinnlich wahrnehmbaren Dingen beschäftigen. Beim Eintritt in die Natur macht sich zuerst das Bedürfniss geltend, an den Naturgegenständen Kennzeichen aufzufinden, um sie zu unterscheiden, und sie dann zu ordnen, zu classificiren, um eine Uebersicht zu ermöglichen. Die Naturbeschreibung hat diese Aufgaben zu erfüllen; sie zerfällt in die Mineralogie, die Botanik und Zoologie. Die Botanik z. B. bringt die Pflanzen, nach gemeinschaftlichen Kennzeichen, in Familien, Gruppen u. s. w. und giebt endlich für jede einzelne Pflanze die unterscheidenden Kennzeichen an.

Bei weiterem Umsehen in der Natur nehmen wir Erscheinungen wahr, die in Veränderungen begründet sind, welche die Naturgegenstände erleiden. Wir sehen, dass das Wasser bei Winterkälte starr wird, sich in Eis verwandelt; wir sehen, dass das Quecksilber im Thermometer steigt und fällt; wir bemerken, dass Mineralien verwittern, dass die Ueberreste der Vegetation verwesen. Alle die zahllosen Veränderungen, welche wir fast unablässig um uns her beobachten können, sind zweifach verschiedener Art. Es werden nämlich bei denselben entweder nur der Zustand, die Eigenschaften oder der Ort des Körpers verändert, oder aber es erleidet dabei die Substanz der Körper selbst eine Veränderung, der Körper bleibt nicht mehr das, was er war. Wenn das Quecksilber im Thermometer steigt oder fällt, erleidet es eine Veränderung, bei welcher es immer Quecksilber bleibt; wenn das Wasser gefriert, wird nur der Zustand des Wassers geändert; das Eis ist, wie man sagt, gefrorenes Wasser, aus welchem nach dem Aufthauen wiederum gewöhnliches, flüssiges Wasser entsteht. Aber das Verwittern der Mineralien oder das Verwesen der Pflanzenstoffe sind weit tiefer eingreifende Veränderungen, sind Veränderungen, bei denen aus den Mineralien und den Pflanzenstoffen ganz neue Körper entstehen. Mit jenen, sich auf Veränderung des Zustandes, der Form, des Orts beschränkenden Veränderungen der Körper hat es die Physik zu thun, mit diesen tiefer eingreifenden Veränderungen hat sich die Chemie zu beschäftigen. Die Chemie lässt sich daher definiren als die Wissenschaft, welche sich mit den Erscheinungen befasst, bei denen die Substanz der Körper eine Veränderung erleidet.

Zahlreiche und allgemein verständliche Beispiele lassen sich den schon angeführten hinzufügen, um das Gesagte noch mehr zu verdeutlichen. Der bekannte gelbe Körper, welcher den Namen Schwefel führt, findet sich in der Natur. Der natürliche Schwefel gehört zu den Mineralien; die Mineralogie beschreibt die Art und Weise des Vorkommens, die Gestalt, die Farbe desselben, überhaupt die unterscheidenden, charakteristischen äusseren Merkmale, und weist ihm den Platz in dem mineralogischen Systeme an. — Wird der Schwefel gerieben, so erlangt er eine Eigenschaft, die er vorher nicht besass, er erhält die Eigenschaft, manche leichte Körper anzuziehen; er hat also eine Veränderung erfahren, er ist,

wie man sagt, elektrisch geworden. Aber bei dieser Veränderung der Eigenschaften ist die Substanz des Schwefels doch unverändert geblieben, der Schwefel hat, indem er elektrisch wurde, weder am Gewicht zugenommen, noch abgenommen. Die Physik hat die Ursache dieser Veränderung und deren Wirkungen zu studiren. — Wenn man den Schwefel in einem Porzellanschälchen erhitzt, so schmilzt er, das heisst, so wird er flüssig, er bleibt aber dabei unverändert Schwefel, nimmt nicht zu am Gewicht, nicht ab, er ändert nur seinen Zustand. Auch mit den Ursachen dieser Veränderung und deren Folgen im Allgemeinen hat sich also die Physik zu befassen. — Erhitzt man aber den geschmolzenen Schwefel stärker, so fängt er an zu brennen, und er verschwindet aus dem Schälchen, denn das Schälchen ist nach beendeter Verbrennung leer *). Hierbei erleidet die Substanz des Schwefels selbst eine Veränderung, es entsteht aus dem Schwefel ein ganz anderer Körper, welcher den bekannten erstickenden Geruch besitzt, den man den Geruch nach brennendem Schwefel nennt. Weil dieser neue Körper luftförmig ist, also in die Luft entweicht, so entzieht er sich der gewöhnlichen Wahrnehmung, er kann aber in geeigneten Vorrichtungen recht wohl aufgesammelt und zur Wahrnehmung gebracht werden, und dann zeigt sich, dass sein Gewicht mehr beträgt als das des Schwefels. Die Veränderung nun, welche der Schwefel bei dem Verbrennen erleidet, hat die Chemie zu erläutern.

Wenn man einen Eisenstab mit einem Magnet in Verbindung setzt, so wird der Eisenstab selbst zum Magnet, das heisst, so erlangt derselbe die Eigenschaft, Eisen anzuziehen. Entfernt man den Magnet, so verschwindet diese Eigenschaft wieder und es zeigt sich der Stab völlig unverändert. Das Eisen lässt sich schmelzen, also flüssig machen, hört aber die Ursache des Schmelzens, die Wärme auf, so wird es wieder starres Eisen. Also gehören die Erscheinungen des Magnetischwerdens und des Schmelzens in das Gebiet der Physik. — Wenn ein Eisenstab im glühenden Zustande gehämmert wird, so springt bekanntlich von der Oberfläche desselben der Eisenhammerschlag ab. Dieser Eisenhammerschlag wird nach dem Erkalten nicht wieder zu Eisen, er ist ein neuer, aus dem Eisen entstandener und in seinen Eigenschaften von dem Eisen ganz verschiedener Körper. Eben so besteht das Rosten des Eisens in der Bildung einer neuen, von dem Eisen völlig verschiedenen Substanz, des Eisenrostes, der mehr wiegt als das Eisen. Die Chemie hat die Entstehung des Eisenhammerschlags und des Eisenrostes zu erklären.

Durch Betrachtungen etwas anderer Art lässt sich die Aufgabe der Chemie ebenfalls verdeutlichen. Dem in die Natur Eintretenden drängt sich sogleich die Frage auf, wodurch ist die Verschiedenheit der zahllosen Körper bedingt, woraus besteht die so ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit der Dinge? Was ist z. B. der Eisenhammerschlag, was

*) Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass das Gesagte bei Vorträgen durch Versuche zu erläutern ist.

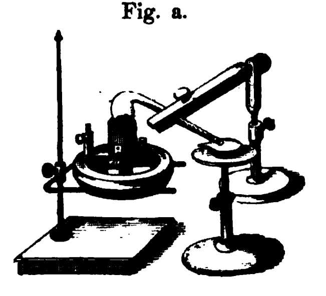
ist der Eisenrost, die beide nicht mehr Eisen sind, auf welche Weise bilden sich diese Substanzen aus dem Eisen? Jedermann weiss, dass der Chemiker solche Fragen zu beantworten habe, denn keine Fragen werden häufiger an ihn gerichtet, als die: was ist Dies? was ist Das? woraus besteht Dies? woraus besteht Das?

Die älteren Ansichten über die Natur der Dinge waren Bilder für die Phantasie, sie waren nicht auf Beobachtung von Thatsachen gestützte, ungezwungene Erklärungen. Der Geist, befangen von der speculativen Richtung, welche in den Naturwissenschaften Geltung hatte, zog aus den klaren Thatsachen bisweilen Schlüsse, die uns jetzt ungereimt erscheinen. In den frühesten Zeiten sprach man bekanntlich von Feuer, Wasser, Luft und Erde als den Elementen, den Grundstoffen aller Dinge; später nahm man gewisse hypothetische Stoffe an, die in den Körpern enthalten sein sollten, Stoffe, welche Niemand gesehen, Niemand abgeschieden hatte. Ein öliges Wesen, eine brennbare Erde sollten in manchen Körpern vorkommen; was aber dies ölige Wesen, diese brennbare Erde wären, konnte man nicht sagen. Man redete auch von einer Veredlung, Verwandlung der Dinge, nahm z. B. Silber für veredeltes Quecksilber, Gold für veredeltes Silber; worin aber die Veredlung bestand, blieb unerklärt.

Einzig und allein auf Thatsachen gestützt, frei von jeder Hypothese, nehmen wir jetzt eine gewisse Anzahl von wägbaren, also materiellen Stoffen an, durch deren Zusammentreten, oder, wie wir sagen, durch deren chemische Vereinigung die Manchfaltigkeit der Körper entstanden ist und noch entsteht. Aus der Mehrzahl der Körper lassen sich nämlich durch die Hülfsmittel der Chemie andere, meistens mit ganz verschiedenen Eigenschaften begabte Körper abscheiden. Dergleichen zerlegbare Körper nennt man zusammengesetzte Körper, und die daraus abgeschiedenen Körper heissen Bestandtheile. Aus anderen Körpern können keine solche Bestandtheile abgeschieden werden, sie sind also nicht zusammengesetzte, sondern einfache Körper, sie sind die Grundstoffe, die Elemente der Chemiker.

Durch Beispiele lässt sich das Gesagte leicht verdeutlichen. Erhitzt man, wie es Fig. a zeigt, eine kleine Menge von dem rothen Körper, welcher die Namen rother Präcipitat oder rothes Quecksilberoxyd führt, in dem kleinen Glasgefässe über der Spirituslampe, so fliessen nach einiger Zeit aus dem Halse des Glasgefässes Tropfen von Quecksilber in das untergestellte Porzellanschälchen. Der rothe Körper ist, wie sein Aeusseres zeigt, nicht Quecksilber, durch Erhitzen wird aber daraus Quecksilber gewonnen, das ist, daraus abgeschieden; der rothe Körper ist ein zusam-

Fig. a.



mengesetzter Körper, er enthält das bekannte Metall Quecksilber und ausserdem einen anderen Körper, den wir erst später kennen lernen werden. Aus dem Quecksilber aber lasson sich keine Bestandtheile abscheiden, es widersteht allen Bemühungen, es in Bestandtheile zu zerlegen; wir halten es daher für einen einfachen Stoff, für ein Element, und so sind, beiläufig bemerkt und wie allgemein bekannt, alle Metalle einfache Stoffe, Elemente. Früher hielt man die Metalle nicht für Elemente; daher das Streben, Silber und Gold zu machen.

Erhitzt man ein kleines Stück von einem in der Natur häufig vorkommenden Minerale, welches Eisenkies oder Schwefelkies genannt wird, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre über der Spirituslampe, so setzt sich in der Röhre Schwefel an, der leicht an seiner gelben Farbe als solcher zu erkennen ist *). Das Mineral enthält also Schwefel als einen Bestandtheil, denn es kann Schwefel daraus abgeschieden werden. Der Schwefel aber ist wiederum ein Element, weil er nicht weiter zerlegt werden kann.

Die unter dem Namen Zinnober allgemein bekannte rothe Farbesubstanz ist ein zusammengesetzter Körper. Seine Bestandtheile sind Quecksilber und Schwefel, die sich daraus abscheiden oder darin nachweisen lassen, und er wird auch in der That aus diesen beiden Substanzen dargestellt, das heisst, zusammengesetzt. Der Zinnober ist eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel.

Nach diesen Betrachtungen ist eine Definition unserer Wissenschaft verständlich, die man häufig gebraucht findet, nämlich die: die Chemie ist die Wissenschaft von den Elementen und den Verbindungen, welche dieselben geben können.

Die Aufgabe der Chemie ergiebt sich aus dem Besprochenen als eine doppelte. Die Chemie hat zuvörderst die Aufgabe, die Bestandtheile der Körper zu ermitteln, die Körper in ihre Bestandtheile zu scheiden, — weshalb sie schon früh Scheidekunst genannt wurde, — sie stellt sich aber auch die Aufgabe, die Körper aus ihren Bestandtheilen zusammenzusetzen, Verbindungen hervorzubringen. Deshalb definirt Kopp die Chemie sehr treffend und verständlich als die Lehre von der Zusammensetzung der Körper, wie sie zusammengesetzt sind und wie sie zusammengesetzt werden.

Wir kennen in diesem Augenblicke 65 solcher Stoffe, welche jedem Versuche, Bestandtheile daraus abzuscheiden, Widerstand geleistet haben; wir kennen also jetzt 65 Grundstoffe, chemische Elemente, unzerlegbare Körper, oder, wenn wir vorsichtiger reden wollen, unzerlegte Körper. Jede materielle Substanz, jeder Körper ist nun entweder einer von diesen 65 Grundstoffen, Elementen, oder er ist eine Verbindung von zweien oder mehreren dieser 65 Elemente, oder er enthält Elemente oder Verbindungen als Gemengtheile.

---

*) Noch besser würde sich Schwefelgold zu diesem Versuche eignen.

Die Namen dieser einfachen Stoffe sind:

1) Sauerstoff,
2) Wasserstoff,
3) Stickstoff,
4) Schwefel,
5) Selen,
6) Chlor,
7) Brom,
8) Jod,
9) Fluor,
10) Phosphor,
11) Bor,
12) Kiesel,
13) Kohlenstoff,

14) Kalium,
15) Natrium,
16) Lithium,
17) Barium,
18) Strontium,
19) Calcium,
20) Magnesium,
21) Beryllium,
22) Aluminium,
23) Zirconium,
24) Norium,
25) Thorium,
26) Yttrium,
27) Erbium,
28) Terbium,
29) Donarium,
30) Cerium,
31) Lanthan,
32) Didym,
33) Mangan,
34) Eisen,
35) Kobalt,
36) Nickel,
37) Uran,
38) Chrom,
39) Aridium,
40) Zink,
41) Cadmium,
42) Kupfer,
43) Blei,
44) Zinn,
45) Titan,
46) Tantal,
47) Niobium,
48) Pelopium,
49) Ilmenium (?)
50) Wolfram,
51) Vanadium,
52) Molybdän,
53) Tellur,
54) Wismuth,
55) Arsen,
56) Antimon,
57) Quecksilber,
58) Silber,
59) Gold,
60) Platin,
61) Palladium,
62) Iridium,
63) Ruthenium,
64) Rhodium,
65) Osmium.

Wie man sieht, befinden sich unter den einfachen Stoffen sehr bekannte Körper, z. B. Schwefel, Phosphor, Chlor, Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., aber die grössere Menge derselben ist dem Nichtchemiker nicht einmal dem Namen nach bekannt. In Rücksicht auf die wirklich zahllose Menge von Körpern erscheint die Zahl der einfachen Stoffe nicht sehr gross. Fast jährlich vermehrt sich jetzt noch diese Zahl — in der ersten Ausgabe des Werkes wurden nur 55 aufgeführt —; ob eine Verminderung der Zahl in Folge davon eintreten wird, dass sich manche derselben als zusammengesetzte Körper erweisen werden, über diese Frage müssen wir jetzt hinweggehen.

Man theilt die einfachen Stoffe in zwei Hauptgruppen, nämlich in *Metalle* und *Nichtmetalle*. Diese Eintheilung gründet sich auf ein abweichendes Verhalten gegen Elektricität und Wärme. Die Metalle leiten im dichten, compacten Zustande die elektrischen Erscheinungen mit kaum messbarer Geschwindigkeit fort (elektrische Telegraphen), sie sind, wie wir sagen, gute Leiter der Elektricität, und sie lassen auch die Wärme rasch durch sich hindurchgehen, sie sind gute Leiter für die Wärme. Die nichtmetallischen Elemente leiten die Elektricität nicht, sie sind Isolatoren und schlechte Leiter für die Wärme. Die Zahl der Metalle ist weit grösser, als die Zahl der Nichtmetalle, indem von den 65 einfachen Stoffen nur die 13 zuerst aufgeführten die Gruppe der Nichtmetalle bilden. Von anderen Gruppirungen, die sich auf Aehnlich-

keiten und Verschiedenheiten im chemischen Verhalten stützen, kann jetzt natürlich noch nicht die Rede sein, nur das mag hervorgehoben werden, dass von den Nichtmetallen: Sauerstoff, Schwefel und Selen, Chlor, Brom, Jod und Fluor sehr entschiedene Gegensätze zu den Metallen bilden, während Wasserstoff, Stickstoff (?), Phosphor, Kiesel, Bor und Kohlenstoff sich schon mehr den Metallen nähern. Man nennt jene zusammen Oxygenoide oder Chloroide, diese Metalloide, das ist metallähnliche Stoffe.

Es muss indess in Bezug auf die Eintheilung der einfachen Stoffe bemerkt werden, dass sich scharf gesonderte Gruppen nicht bilden lassen. Wir machen die Gruppen, um die Uebersicht zu erleichtern, dürfen aber nicht vergessen, dass fast immer allmälige Uebergänge aus der einen Gruppe in die andere stattfinden, so dass es an den Berührungspunkten der Gruppen nicht immer leicht ist, zu entscheiden, zu welcher der Gruppen ein Körper mit grösserem Rechte zu zählen.

Aus der unmittelbaren (directen) oder mittelbaren (indirecten) chemischen Vereinigung der aufgeführten einfachen Stoffe ist nun entstanden und entsteht noch, wie gesagt, die unendliche Mannigfaltigkeit der übrigen Körper, der zusammengesetzten Körper, und zwar sowohl der, welche die Natur gebildet hat und noch immer bildet, als auch der, welche man künstlich darstellen kann.

Die chemische Vereinigung darf nicht mit der mechanischen Mengung oder Mischung verwechselt werden. Mengt man $3\frac{1}{2}$ Theile Eisenfeilspähne und 2 Theile Schwefelpulver in einer Reibschale, so hat man die beiden Elemente, Eisen und Schwefel, in dem Verhältnisse zusammengebracht, in welchem sie sich chemisch mit einander verbinden können, indess das Gemenge ist darum noch nicht eine chemische Verbindung. Schüttet man aber das Gemenge in einen kleinen Glaskolben, und erhitzt man es in diesem über der Spirituslampe, so fängt es, bei nicht sehr bedeutend erhöhter Temperatur, an einer Stelle zu glühen an, und das Feuerphänomen durchzieht hierauf die ganze Masse. Dann ist die chemische Vereinigung des Eisens und Schwefels erfolgt, die beiden Stoffe haben sich chemisch mit einander verbunden.

Wodurch unterscheidet sich nun die chemische Verbindung der beiden Körper von dem Gemische? In dem Gemische aus Eisenfeilspähnen und Schwefel sieht man, entweder schon mit blossen Augen oder doch unter dem Mikroskope, deutlich die Theilchen des gelben Schwefels neben den Theilchen des grauen Eisens liegen, und es ist nicht schwierig, eine Sonderung derselben zu bewerkstelligen. Der Magnet zieht bekanntlich das Eisen an, nicht den Schwefel; man kann daher durch den Magnet die Eisentheilchen aus dem Gemenge ausziehen, so dass der Schwefel zurückbleibt. Rührt man das Gemenge in Wasser, so setzen sich die Eisentheilchen, weil sie schwerer, eher ab, als die Schwefeltheilchen, und die oberste Schicht der Ablagerung ist daher gelber Schwefel. Es giebt Auflösungsmittel, welche auflösend auf das Eisen und nicht auf Schwefel,

und wieder andere, welche auflösend auf den Schwefel, nicht auf das Eisen wirken; durch diese kann man entweder das Eisen oder den Schwefel aus dem Gemenge auflösen. Uebergiesst man z. B. das Gemenge mit Salzsäure, so löst sich allmälig das Eisen vollständig auf und das Schwefelpulver bleibt ungelöst mit allen seinen Eigenschaften zurück. Die Eigenschaften des Gemenges aus Eisen und Schwefel sind, wie man sieht, zum Theil die Eigenschaften des Eisens, zum Theil die des Schwefels.

Ganz anders verhält sich die durch Erhitzen aus dem Gemenge entstandene chemische Verbindung des Eisens und Schwefels. Auch nicht mit dem stärksten Mikroskope lassen sich darin die Theilchen des Schwefels oder die Theilchen des Eisens erkennen, die Masse erscheint völlig gleichartig. Der Magnet zieht aus der gepulverten Masse nicht das Eisen aus, sondern zieht die ganze Masse an; die Salzsäure löst nicht allein das Eisen auf, sondern löst die ganze Substanz unter Verbreitung des Geruchs nach faulen Eiern, und wenn man das Pulver im Wasser rührt, so sinkt es unverändert, als Ganzes, zu Boden.

Durch die chemische Vereinigung von Eisen und Schwefel ist also ein neuer, in seinen Eigenschaften von dem Eisen und von dem Schwefel völlig abweichender Körper entstanden, und so ist im Allgemeinen eine chemische Verbindung ganz verschieden von den Bestandtheilen, durch deren Zusammentreten sie gebildet wurde. Aus der chemischen Vereinigung des flüssigen, metallischen, silberweissen Quecksilbers und des gelben Schwefels resultirt der rothe Zinnober, der weder mit jenem noch mit diesem die mindeste Aehnlichkeit hat.

In den Gemischen oder Gemengen finden sich, wie schon angedeutet, die Eigenschaften der Gemengtheile wieder. Unsere Silbermünzen enthalten Silber und Kupfer, aber sie sind nicht chemische Verbindungen von Silber und Kupfer, sondern sie sind durch Zusammenschmelzen entstandene Gemenge der beiden Metalle. Die Eigenschaften des Silbers und Kupfers werden darin unverändert angetroffen; sie leiten die Elektricität und Wärme eben so gut, wie die einzelnen Metalle, sie lassen sich hämmern und schmelzen, wie die einzelnen Metalle u. s. w.

Das wichtigste, die chemische Verbindung von dem mechanischen Gemenge unterscheidende Merkmal ist aber das bestimmte, unabänderliche Gewichtsverhältniss der Bestandtheile, das sich in der chemischen Verbindung zeigt. Man kann, wie oben angegeben, $3^1/_2$ Theile Eisenfeilspähne mit 2 Theilen Schwefelpulver in der Reibschale mischen, aber es steht natürlich Nichts entgegen, die Substanzen auch in jedem anderen Verhältnisse zu vermengen; man kann eine unendliche Zahl solcher Mischungen darstellen, auf $3^1/_2$ Theile Eisen 3, 4, 5, 6 und mehr Theile Schwefel nehmen. Erhitzt man aber ein solches, mehr Schwefel enthaltendes Gemisch, um die chemische Vereinigung zwischen Eisen und Schwefel herbeizuführen, so entsteht doch keine andere Verbindung, als eine Verbindung von $3^1/_2$ Theilen Eisen und 2 Theilen Schwefel, und

der über diese Menge vorhandene Schwefel bleibt ausser Verbindung, er verdampft oder verbrennt. Was weiter unten ausführlich besprochen werden wird, mag daher schon hier angedeutet werden: die Körper lassen sich nicht in jedem Verhältniss mit einander chemisch vereinigen.

Was veranlasst nun die Körper, sich chemisch zu vereinigen? Als Ursache der chemischen Vereinigung der Körper, zur Erklärung des: Warum? nimmt man eine besondere Kraft an, die chemische Anziehungskraft, das chemische Vereinigungsstreben. Die chemische Vereinigung ist die Aeusserung, die Wirkung dieser Kraft; in Körpern, welche sich chemisch vereinigen, ist diese Kraft thätig. Die älteren Chemiker nannten diese Kraft chemische Verwandtschaft, chemische Affinität; sie sagten, die Körper vereinigen sich, wenn sie Verwandtschaft zu einander haben. Das Wort war nicht gut gewählt, weil man mit demselben den Begriff von Aehnlichkeit verbindet, und doch vorzugsweise diejenigen Körper sich mit einander vereinigen, welche die geringste Aehnlichkeit mit einander haben, welche Gegensätze zu einander darstellen.

Die chemische Anziehungskraft ruht gleichsam in den Körpern, sie wird geweckt, sie wird thätig, wenn die Körper mit einander in Berührung kommen; sie wirkt nicht in die Entfernung hin. Dadurch unterscheidet sie sich von der mechanischen Anziehungskraft, welche in die weitesten Entfernungen hin ihre Wirkung äussert, und von der Anziehungskraft des Magnets, die ebenfalls in die Entfernung wirkt. Nur durch unmittelbare Berührung der Körper, welche chemisches Vereinigungsstreben zu einander haben, lassen sich chemische Verbindungen dieser Körper darstellen, und je inniger die Berührung ist, an je mehr Punkten sie stattfindet, desto leichter erfolgt die Vereinigung. Die Herbeiführung einer innigen Mischung der Körper, z. B. durch Verflüssigen, durch Schmelzen, ist ein sehr gewöhnliches Mittel, die chemische Vereinigung herbeizuführen, und die älteren Chemiker sprachen bestimmt aus: *corpora non agunt, nisi fluida*, die Körper wirken nur im flüssigen Zustande. Wir haben oben gesehen, dass Eisenfeilspähne und Schwefelpulver sich mischen lassen, ohne dass die chemische Verbindung von Eisen und Schwefel entsteht, dass diese aber sich bildet, wenn man das Gemisch erhitzt. Bei dem Erhitzen schmilzt nämlich der Schwefel, dadurch wird die Berührung zwischen Eisen und Schwefel eine sehr innige, und diese veranlasst die chemische Vereinigung.

Die Frage, ist es uns möglich, jeden zusammengesetzten Körper, jede chemische Verbindung darzustellen, indem wir die Bestandtheile auf geeignete Weise zusammenbringen, muss verneint werden. Manche chemische Verbindungen entstehen nur in organisirten Wesen, in den Pflanzen oder Thieren. Eine allgemein bekannte Substanz ist das Stärkemehl. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist genau ermittelt; das Stärkemehl besteht aus den drei Elementen: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und wir sind im Stande, das Gewichtsverhältniss anzugeben, in

welchem sich diese Elemente zu Stärkemehl chemisch vereinigt haben. Aber wir können demohngeachtet nicht Stärkemehl darstellen, wir vermögen nicht, die Elemente direct oder indirect zu Stärkemehl chemisch zu verbinden. Die Gewinnung des Stärkemehls in den Stärkefabriken ist nichts weiter als eine mechanische Ausscheidung desselben aus den Pflanzentheilen, in denen es sich befindet. Bei der Entstehung solcher Körper in den organisirten Wesen denken wir uns, ausser der chemischen Anziehungskraft, noch eine andere Kraft thätig, über welche der Chemiker, bis jetzt wenigstens, keine Macht hat, die Lebenskraft. Das Stärkemehl entsteht in den Pflanzen durch den Lebensprocess.

Man nennt alle die Körper, welche nur in dem Organismus der Pflanzen oder Thiere gebildet werden: organische Körper und zählt ihnen auch diejenigen Körper zu, die sich nur aus dergleichen, in den Pflanzen und Thieren entstandenen Körpern darstellen lassen. Keine Spur von Weingeist findet sich z. B. in der Natur fertig gebildet; weder in den Pflanzen noch in dem Thierkörper kommt Weingeist vor; der Weingeist wird immer bereitet, nicht abgeschieden. Der Weingeist gehört demohngeachtet zu den organischen Körpern, denn er lässt sich nur aus Substanzen bereiten, die in organisirten Wesen erzeugt werden.

Den Gegensatz zu den organischen Körpern bilden die anorganischen oder unorganischen Körper, sie können aus ihren Bestandtheilen, aus den Elementen zusammengesetzt werden; sie sind vorzugsweise die Körper, aus denen das Mineralreich besteht.

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Art und Weise, wie nach und nach aus den einfachen Stoffen, aus den Elementen, die Mannigfaltigkeit der zusammengesetzten Körper, der Verbindungen, sich herausbildet. Es liegt sehr nahe, zu glauben, dass die Elemente oft in grosser Anzahl sich vereinigen, dass sechs, acht, zwölf und mehr Elemente zu einem Körper zusammentreten. Dem ist aber nicht so; die Zusammensetzung der Körper ist in der Regel weit einfacher, als es sich der Nichteingeweihte vorstellt. Man kann sich die Mannigfaltigkeit der chemischen Verbindungen auf folgende Weise entstehend denken.

Zuerst treten zwei Elemente zu einer Verbindung zusammen. Man nennt solche durch die Vereinigung zweier Elemente entstandenen Verbindungen: Verbindungen erster Ordnung. Da dies für alle Elemente gilt, welche sich mit einander zu verbinden im Stande sind, so kann man allgemeine Zeichen zur Bezeichnung derselben benutzen. A + B, C + B, A + C oder AB, CB, AC sind hiernach allgemeine Formeln für Verbindungen erster Ordnung.

In den Verbindungen erster Ordnung ist aber das chemische Vereinigungsstreben keineswegs erloschen. Die Verbindungen erster Ordnung haben oft noch eine sehr grosse Neigung, fernerweite Verbindungen einzugehen, und zwar vereinigen sie sich vorzugsweise unter einander, nicht mit Elementen. Die durch die chemische Vereinigung zweier Verbindungen erster Ordnung entstehenden Verbindungen werden Ver-

bindungen *zweiter Ordnung* genannt. $(A + B) + (C + B)$ oder $AB + CB$ bezeichnet hiernach eine Verbindung zweiter Ordnung. Absichtlich kommt in dieser allgemeinen Formel der eine Buchstabe doppelt vor, weil in der That sich vorzugsweise diejenigen Verbindungen erster Ordnung mit einander verbinden, in denen ein Element gemeinschaftlich ist.

Auch die Verbindungen zweiter Ordnung zeigen häufig noch ein Verbindungsstreben, und sie vereinigen sich vorzugsweise wieder unter einander, wodurch dann *Verbindungen dritter Ordnung* entstehen. Zu den Verbindungen dritter Ordnung vereinigen sich vorzugsweise wiederum solche Verbindungen zweiter Ordzung, denen ein Bestandtheil, eine Verbindung erster Ordnung, gemeinschaftlich ist, so dass dieselben meistens nur vier Elemente enthalten, wie es die folgenden Schemata veranschaulichen:

$$(AC + BC) + (DC + BC) \text{ oder } \overbrace{\overbrace{\overset{\frown}{AC}\ \overset{\frown}{BC}} + \overbrace{\overset{\frown}{DC}\ \overset{\frown}{BC}}}.$$

In den Verbindungen dritter Ordnung ist nun aber das Vereinigungsstreben so gut wie erloschen, dieselben vereinigen sich so gut wie nie unter einander zu Verbindungen einer noch höheren Ordnung.

Wie einfach erscheint hiernach die Art und Weise der Entstehung und die Constitution der zusammengesetzten Körper! Die Elemente treten zuerst zu Verbindungen erster Ordnung zusammen; aus diesen entstehen, indem sie sich unter einander vereinigen, die Verbindungen zweiter Ordnung, und diese geben auf gleiche Weise die Verbindungen dritter Ordnung. Nach dieser Ansicht von der Constitution der zusammengesetzten Körper denkt man sich also jeden zusammengesetzten Körper, jede chemische Verbindung als bestehend aus zwei Factoren; die Ansicht heisst deshalb die *dualistische Ansicht*. In den Verbindungen erster Ordnung sind die beiden Factoren einfache Stoffe, Elemente; in den Verbindungen höherer Ordnung sind die Factoren selbst Verbindungen. Es muss bemerkt werden, dass mit den Verbindungen der verschiedenen Ordnungen sehr häufig Wasser auf eine Weise in chemische Verbindung tritt, dass dadurch der chemische Character derselben keine Veränderung erleidet. Dies Wasser bleibt bei Beurtheilung der Stellung einer Verbindung unbeachtet.

Für die dualistische Ansicht von der Entstehung und Zusammensetzung der Körper spricht Vieles. Wir stossen in der Natur fast durchgehends auf Dualismus; es giebt Nord- und Süd-Magnetismus, positive und negative Elektricität. Nur die ungleichnamigen Pole des Magneten, nur die mit ungleichnamigen Elektricitäten begabten Körper ziehen sich an, indem Ausgleichung der magnetischen und elektrischen Differenz stattfindet. Wenn wir nun sehen, dass die in ihren Eigenschaften einander am meisten entgegengesetzten Körper die grösste Neigung haben, sich chemisch zu vereinigen, so drängt sich von selbst der Gedanke auf, dass

auch die chemische Vereinigung stets in der Ausgleichung der chemischen Differenz zweier Körper besteht.

Es wäre sehr irrig, zu glauben, dass zunächst jedes Element mit allen anderen Elementen Verbindungen einzugehen im Stande sei. Die Zahl der Verbindungen wird dadurch bedeutend beschränkt, dass diejenigen Elemente, welche sich in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen, wohl ausgesprochene chemische Verbindungen mit einander gar nicht geben. Die Metalle — und sie bilden, wie wir gesehen haben, die Mehrzahl der einfachen Stoffe — sind solche, in ihren Eigenschaften einander ähnliche Elemente, sie gehen deshalb im Allgemeinen unter einander keine Verbindungen ein, welche den Charakter wirklicher chemischer Verbindungen haben. Die Metalle lassen sich gewöhnlich in all und jedem Verhältnisse mit einander zusammenschmelzen, aber die auf diese Weise entstehenden Legirungen haben den Charakter von Gemischen, sie besitzen alle wesentlichen Eigenschaften der Metalle selbst, wie es schon oben Seite X in einem Falle hervorgehoben wurde. Nur diejenigen Metalle, welche den Nichtmetallen in ihrem chemischen Verhalten nahe stehen, und welche deshalb auch von Manchen den Nichtmetallen zugezählt werden, können mit anderen Metallen wohl charakterisirte chemische Verbindungen eingehen.

Schliessen wir also Verbindungen von Metallen mit Metallen aus, so bleiben nur noch Verbindungen von Metallen mit Nichtmetallen und Verbindungen von Nichtmetallen unter einander. Die Nichtmetalle gleichen sich nämlich durchaus nicht alle in dem Maasse, wie die Metalle sich gleichen, sie gehen deshalb Verbindungen mit einander ein, aber es zeigt sich doch auch hier ganz bestimmt, dass diejenigen, welche die stärksten Gegensätze zu einander bilden, das grösste Vereinigungsstreben zu einander haben, und es liessen sich in diesen Beziehungen recht wohl mehrere Gruppen aus denselben bilden. Die oben mitgetheilte Eintheilung in Oxygenoide und Metalloide gründet sich darauf, dass die ersteren als den Metallen ganz entgegengesetzt erscheinen, die letzteren sich mehr den Metallen nähern. Viel Gewicht ist auf diese Eintheilung nicht zu legen, da die Gruppe der Metalloiden noch recht verschiedenartige Elemente umschliesst.

Was eben von den einfachen Stoffen, den Elementen, gesagt worden ist, dass sie nämlich nicht alle gleiche Neigung haben, sich mit einander chemisch zu verbinden, sondern dass ihr Vereinigungsstreben zu einander um so grösser ist, je grösser ihre chemische Verschiedenheit; das gilt nicht minder für die Verbindungen erster Ordnung. Die Verbindungen erster Ordnung gleichen sich eben so wenig alle, als sich die Elemente alle gleichen, sie lassen sich, wie die Elemente, nach Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten in Gruppen bringen. Drei solcher Gruppen pflegen allgemein gemacht zu werden, man theilt die Verbindungen erster Ordnung in Säuren, Basen und indifferente Verbindungen.

Säuren und Basen stellen Gegensätze zu einander dar und charakterisiren sich gegenseitig dadurch, dass bei ihrem Zusammentreffen unter Verlust der Eigenschaften, welche sie als Säuren und Basen auszeichnen, die wichtigen Verbindungen entstehen, welche wir Salze nennen. Die Säuren besitzen, wenn sie in Wasser löslich sind, den bekannten sauren Geschmack; die Basen schmecken im aufgelösten Zustande laugenartig. Die Säuren haben ferner, wenn sie in Wasser löslich sind, die Eigenschaft, manche blaue Pflanzenfarben, namentlich die blaue Farbe des Lackmus, in Roth umzuändern; die Basen machen, im löslichen Zustande, den durch die Säuren gerötheten Lackmusfarbestoff wieder blau. Essigsäure, Citronensäure, Schwefelsäure können vorläufig als Muster von Säuren gelten; die Seifensiederlauge, so wie die bekannte, stechend riechende Flüssigkeit, welche Salmiakgeist oder Ammoniakflüssigkeit genannt wird, sind beide Auflösungen von starken Basen.

Giebt man in ein Glas ein Paar Tropfen blauen Lackmusaufguss, und giesst man dann Essig in dasselbe, so entsteht eine rothe Flüssigkeit. Setzt man hierauf, nach und nach, Ammoniakflüssigkeit hinzu, so kehrt die blaue Farbe des Lackmus zurück, und nimmt man nicht mehr davon, als eben nöthig ist, diese Farbenveränderung hervorzubringen, so ist die Flüssigkeit neutral, das heisst, ohne alle Wirkung auf blauen oder gerötheten Lackmusfarbestoff. Die Flüssigkeit enthält nun nicht mehr freie Essigsäure, sie riecht deshalb nicht mehr nach Essigsäure und schmeckt nicht mehr sauer; sie enthält auch keine freie Base, wie ebenfalls schon Geruch und Geschmack darthun, sie enthält eine Verbindung der Essigsäure mit der Base, ein neutrales Salz.

Der Umstand, dass, wie in dem eben betrachteten Falle, so gewöhnlich Verbindungen zweiter Ordnung unmittelbar durch Zusammenbringen von Verbindungen erster Ordnung dargestellt werden können, und dass man, wie später besprochen werden wird, die letzteren wieder aus den ersteren abscheiden kann, rechtfertigt die dualistische Ansicht von Zusammensetzung, rechtfertigt die Ansicht, dass die Verbindungen zweiter Ordnung aus zwei Factoren, nämlich aus zwei Verbindungen erster Ordnung bestehen.

Säuren verbinden sich mit Säuren so gut wie nicht; Basen nicht mit Basen, wenn sie einander sehr ähnlich; aber es giebt Basen, die gleichsam den Uebergang zu den Säuren bilden, die zwar den entschiedenen Säuren gegenüber sich als Basen verhalten, die aber mit starken Basen Verbindungen eingehen, in denen sie die Stelle der Säuren einnehmen. Es ist nämlich bei den Verbindungen, wie bei den einfachen Stoffen, die Gruppen, welche wir machen, sind nicht immer scharf getrennt, sondern es finden meist allmälige Uebergänge statt (Seite IX).

Die dritte Gruppe der Verbindungen erster Ordnung umfasst, wie oben gesagt, die indifferenten Verbindungen. Der Name soll anzeigen, dass dieselben überhaupt kein Bestreben haben, fernerweite Verbindungen einzugehen; sie vereinigen sich, wie wir sagen, weder mit Säuren, noch

mit Basen, noch unter einander. Indess auch hier ist das Wort indifferent nicht im strengsten Sinne zu nehmen, unter Umständen können sie bald die Rollen von Säuren, bald die Rollen von Basen spielen, aber der Charakter der Säuren und Basen ist darin nicht so entschieden ausgesprochen, wie in den Verbindungen, welche wir bestimmt Säuren und Basen nennen, und dies rechtfertigt schon hinreichend die Absonderung.

Den Gegensatz zu der Ansicht, nach welcher alle chemischen Verbindungen in zwei Factoren zerfallen, den Gegensatz zu der dualistischen Ansicht, bildet die Ansicht, nach welcher jede chemische Verbindung als ein Ganzes, als eine Zusammenhäufung von Elementar-Molecülen zu betrachten ist. Nach dieser Ansicht ordnet man die chemischen Verbindungen in gewisse Gruppen. Zu ein und derselben Gruppe gehören diejenigen Verbindungen, in denen ein analoges chemisches Verhalten auf eine gleiche Zahl und gleiche Anordnung oder Lagerung der Molecüle schliessen lässt; die Natur der Molecüle (der Elemente) kommt dabei nicht in Betracht, sie bedingt nur die Verschiedenheit jeder einzelnen Verbindung der Gruppe von der anderen. Die zu einer Gruppe gehörenden Verbindungen werden Verbindungen von gleichem chemischen Typus genannt, und diejenige Verbindung, welche gleichsam als Bild, als Muster der Gruppe hingestellt wird, giebt, wie man sagt, den Typus für die Gruppe ab. Dass die Gruppen der Typus-Theorie sehr gewöhnlich den Classen oder Gruppen der dualistischen Theorie entsprechen, braucht wohl kaum gesagt zu werden.

Nur einige wenige französische Chemiker haben bis jetzt diese Ansicht consequent für alle chemischen Verbindungen durchzuführen gesucht; andere Chemiker lassen die dualistische Ansicht für die unorganischen Verbindungen gelten und huldigen der Ansicht von den Typen oder einer ähnlichen Ansicht bei den organischen Verbindungen; die Mehrzahl der Chemiker indess wendet die dualistische Ansicht nicht allein auf die unorganischen Verbindungen, sondern auch auf alle diejenigen organischen Verbindungen an, welche sich ohne Zwang derselben fügen, und diese Chemiker erwarten von dem Fortschreiten der Wissenschaft, dass auch die anderen organischen Verbindungen sich fügen werden, dass man in allen Verbindungen die Factoren erkennen werde, indem sie, gewiss richtig meinen, die Natur lasse bei der Bildung der organischen Verbindungen dieselben Gesetze walten, wie bei der Bildung der anorganischen *).

Nachdem nun betrachtet worden ist, auf welche Weise sich die Manchfaltigkeit der zusammengesetzten Körper, der Verbindungen, aus den einfachen Stoffen, den Elementen, herausgebildet hat und heraus-

*) Einige Chemiker hatten das Zerfallen mancher Verbindungen in zwei Factoren mit solchem Zwang und solcher Willkür ausgeführt, dass Laurent folgende Definition unserer Wissenschaft geben durfte: *la chimie est une science dont le but est l'étude des corps qui n'existent pas.*

bildet, wollen wir die Zersetzung der Verbindungen näher ins Auge fassen.

Die Oberfläche unseres Planeten besteht fast nur aus Verbindungen, in denen das Vereinigungsstreben so gut wie erloschen ist; Elemente und mit gleich kräftigem Vereinigungsstreben begabte Verbindungen können sich, wie leicht zu ermessen, nicht wohl finden, da immer Gelegenheit zur Befriedigung dieses Strebens vorhanden war. Es leuchtet daher ein, dass fast nur Veränderungen des Ortes, der Form, des Zustandes, also nur physikalische Veränderungen stattfinden könnten, wenn einmal entstandene chemische Verbindungen nicht wieder zerlegbar wären. Dem ist aber nicht so; jede chemische Verbindung kann zerlegt werden, und die zahllosen Metamorphosen der Körper, welche wir fortwährend zu beobachten Gelegenheit haben, bestehen fast immer in Zersetzungen von Verbindungen.

Bei diesen Zersetzungen werden nun entweder die Bestandtheile, welche in einer Verbindung enthalten sind, ausgeschieden, oder aber es entstehen dabei ganz neue Verbindungen, die nicht als Bestandtheile in der zersetzten Verbindung enthalten waren, indem sich die Elemente völlig neu gruppiren. In jenem Falle nennt man die abgeschiedenen Körper Educte, in diesem Falle die entstandenen Körper Producte.

In Bezug auf die Abscheidung von Bestandtheilen muss bemerkt werden, dass man aus den Verbindungen nicht allein die entfernten Bestandtheile, die Elemente, sondern auch die näheren Bestandtheile scheiden kann. Aus einer Verbindung zweiter Ordnung z. B. lassen sich die zwei Verbindungen erster Ordnung wieder darstellen, durch deren Zusammentreten jene enstand. Dies spricht mit für die dualistische Ansicht von der Zusammensetzung, und man unterscheidet deshalb wohl die Zerlegung in nähere Bestandtheile und die Zerlegung in entferntere Bestandtheile. Sehr gewöhnlich verbinden sich die ausgeschiedenen Bestandtheile, im Moment der Ausscheidung — im *status nascens*, wie man sagt — mit einem anderen Körper, indem sie im *status nascens* die grösste Neigung haben, Verbindungen einzugehen.

Welche Wege kennen wir, um die chemischen Verbindungen zu zerlegen, welche Mittel besitzen wir, chemische Zersetzungen herbeizuführen? Der Wege und Mittel zur Zerlegung giebt es mehrere und sehr verschiedenartige, wir wollen sie in dem Folgenden betrachten.

Eine hohe Temperatur zersetzt sehr häufig chemische Verbindungen, ja es ist wahrscheinlich, dass bei hinreichend hoher Temperatur jede Verbindung zersetzt werde. Das Bestehen einer chemischen Verbindung ist also an eine gewisse Temperatur geknüpft; wird diese überschritten, so zerfällt die Verbindung. Je complicirter die Zusammensetzung einer Verbindung ist, eine desto weniger hohe Temperatur kann sie im Allgemeinen ertragen; es bilden sich aus ihr beim Erhitzen einfachere Verbindungen, die in höherer Temperatur in noch einfachere und diese schliesslich, in manchen Fällen, in Elemente zerfallen können. Alle organischen Körper verhalten sich auf diese Weise; die Elemente, aus denen dieselben zu-

sammengesetzt sind, haben eine sehr grosse Neigung, sich zu einfacheren Verbindungen zu gruppiren.

Ein Beispiel von einer durch Hitze bewirkten Zersetzung haben wir oben Seite VI kennen gelernt; der rothe Körper, das Quecksilberoxyd, zerfällt, beim Erhitzen in einer Retorte, in Quecksilber, das sich in dem Schälchen ansammelt, und in Sauerstoff, der in die Luft entweicht, deshalb gewöhnlicher Beobachtung entgeht. Der weisse Marmor ist die Verbindung einer Base, Kalk genannt, mit einer Säure, der Kohlensäure; wird derselbe zwischen Kohlen geglüht, so entweicht die Kohlensäure, und der Kalk bleibt zurück; das Brennen des Kalks aus Kalkstein besteht in derselben Zersetzung.

Die **Elektricität**, besonders die sogenannte galvanische Elektricität, ist das kräftigste Mittel zur Zersetzung der chemischen Verbindungen. Bringt man eine chemische Verbindung, auf geeignete Weise, zwischen die Pole einer galvanischen (Volta'schen) Batterie, so erfolgt eine Zersetzung derselben; an dem positiven Pole tritt ein Körper, an dem negativen Pole ein anderer Körper auf, Sind es Verbindungen erster Ordnung, aus zwei Elementen bestehende Verbindungen, welche man der zersetzenden Wirkung der Volta'schen Batterie unterwirft, so scheidet sich das eine Element an dem positiven Pole, das andere Element an dem negativen Pole aus. Das Wasser z. B. ist eine Verbindung der zwei Elemente Wasserstoff und Sauerstoff; wird dasselbe durch die Volta'sche Batterie zerlegt, so tritt an dem positiven Pole der Sauerstoff, an dem negativen Pole der Wasserstoff auf *). In Rücksicht darauf, dass ungleichnamige Elektricitäten sich anziehen, darf man behaupten, dass das Element, welches an den positiven Pol geht, die entgegengesetzte Elektricität, also negative Elektricität zeigt; das, welches an dem negativen Pole auftritt, aber positive Elektricität besitzt. Daher kommt es, dass man von einem positiven und einem negativen Elemente einer Verbindung spricht.

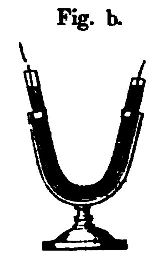
Es giebt nur zwei Elemente, welche ohne Ausnahme, das heisst sie mögen verbunden sein mit welchem anderen sie wollen, das eine stets an dem positiven Pole, das andere stets an dem negativen Pole auftreten, alle anderen Elemente scheiden sich bald an dem positiven, bald an dem negativen Pole ab, je nachdem sie mit den einen oder anderen Elementen verbunden sind. Man kann die Elemente hiernach in eine Reihe stellen, welche mit dem Elemente beginnt, das gegen alle anderen negativ elektrisch sich verhält und mit demjenigen Elemente endet, das ohne Ausnahme positiv elektrisch ist und in welcher die übrigen Elemente so auf einander folgen, dass jedes in der Reihe tiefer stehende gegen die höher stehenden positiv, gegen die noch tiefer stehenden negativ ist. In den Verbindungen, welche der Schwefel mit den Metallen eingeht, ist z. B. der Schwefel der negative Bestandtheil, er wird am positiven Pole abge-

*) Die Zerlegung des Wassers kann hier gezeigt werden.

schieden; aber in den Verbindungen, welche der Schwefel mit Sauerstoff bildet, ist er der positive Bestandtheil, weil er aus diesen durch die Volta'sche Säule am negativen Pole abgeschieden wird. Die Mehrzahl der nichtmetallischen Elemente ist den metallischen gegenüber stets negativ, das heisst, bei der Zerlegung der Verbindung eines nichtmetallischen Elementes mit einem Metalle, durch die Volta'sche Säule, scheidet sich dasselbe gewöhnlich am positiven Pole aus. Daher pflegt man wohl die nichtmetallischen Elemente zusammen negative Elemente zu nennen.

Verbindungen höherer Ordnung, z. B. der zweiten Ordnung, zerfallen häufig, wenn sie zwischen die Pole der Volta'schen Säule gebracht werden, in die Verbindungen niederer Ordnung, welche wir, nach der dualistischen Ansicht, darin enthalten annehmen; dies spricht wiederum für diese Ansicht. Die Salze, welche aus Säuren und Basen bestehen, werden meistens in dieser Weise zerlegt; die Säure tritt dann stets an dem positiven Pole, die Base an dem negativen Pole auf, und deshalb nennt man die Säuren die negativen, die Basen die positiven Bestandtheile der Salze. Gäbe es nicht andere Mittel, den basischen oder sauren Charakter einer Verbindung zu erkennen, so könnte das Verhalten im Kreise der Volta'schen Säule als Erkennungsmittel dienen.

Fig. b.



Die Zersetzung eines Salzes durch die galvanische Batterie lässt sich leicht mittelst des Fig. b abgebildeten kleinen Apparates zeigen. Man giebt in die zweischenklige Glasröhre die Auflösung eines Salzes, z. B. von Glaubersalz (Schwefelsäure + Natron), welche man durch einige Tropfen Lackmusaufguss blau gefärbt hat, und steckt in den einen Schenkel der Röhre den Platindraht vom positiven Pole, in den anderen, den vom negativen Pole. Sobald die Zersetzung beginnt, färbt sich die Lösung in dem Schenkel, worin sich der positive Pol befindet, roth, als Beweis, dass hier die Säure abgeschieden wird.

Das Verhalten der chemischen Verbindungen zwischen den Polen der galvanischen Batterie, welches die Verbindungen als aus einem positiven und einem negativen Bestandtheile bestehend, erscheinen lässt, hat zu der elektrochemischen Theorie geführt, zu der Ansicht, dass die elektrische Anziehung die Grundursache der chemischen Vereinigung der Körper sei. Die chemische Vereinigung zweier Körper besteht nach dieser Theorie in der elektrischen Anziehung der kleinsten Theile (Molecüle) der Körper, sie ist Folge des elektrischen Gegensatzes derselben, die Annahme einer besonderen chemischen Anziehungskraft ist überflüssig.

Wenn es nun auch nicht vollständig erwiesen ist, dass chemische Anziehung und elektrische Anziehung völlig identisch sind, so muss doch zugegeben werden, dass zwischen beiden ausserordentliche Aehnlichkeit stattfindet, eine Aehnlichkeit, auf welche im Vorhergehenden wiederholt hingedeutet wurde. Wir theilen zwar die Körper, nach Ver-

schiedenheit des chemischen Charakters, in Classen oder Gruppen, aber streng genommen ist der chemische Charakter eben so wenig etwas Absolutes, als es die elektrische Beschaffenheit ist. Der chemische Charakter eines Körpers ist verschieden, je nachdem der Körper mit diesem oder jenem andern Körper zusammentrifft, wie die elektrische Beschaffenheit eines Körpers verschieden ist, je nachdem der Körper mit diesem oder jenem andern Körper zusammenkommt.

Wir reden bei den Elementen von Oxygenoiden, Metalloiden und Metallen, aber, wie schon erwähnt, sind diese Gruppen, wenigstens vom chemischen Gesichtspunkte aus, nicht völlig scharf begrenzt, und es würde offenbar richtiger sein, die Elemente in einer Reihe so aufzuführen, dass die beiden mit dem stärksten Vereinigungsstreben begabten, also in ihrem chemischen Charakter verschiedensten Körper, den Anfang und das Ende derselben bildeten. Stellte man an die Spitze der Reihe das Element, welches den Charakter der Oxygenoide, an das Ende der Reihe das Element, welches den Charakter der Metalle am Bestimmtesten zeigt (Sauerstoff — Kalium), so würden sich die übrigen Elemente in der Reihe so folgen, wie ihr Charakter, als Oxygenoid, mehr und mehr sich verliert, und ihr Charakter, als Metall, mehr und mehr hervortritt. Die so entstehende Reihe stimmt, so viel wir wissen, mit der sogenannten elektrischen Reihe überein (siehe oben), was den Beweis liefert, dass die chemische Verschiedenheit der Elemente um so grösser, je grösser deren elektrische Verschiedenheit.

Aehnlich verhält es sich, wie ebenfalls schon gesagt, mit den Verbindungen. Wir sprechen von Basen, Säuren und indifferenten Verbindungen, aber wir dürfen nicht vergessen, dass zwischen Basen und Säuren keine scharfe Gränze gezogen werden kann, dass manche Verbindungen den entschiedenen Säuren gegenüber als Basen, den entschiedenen Basen gegenüber als Säuren auftreten, und dass völlige chemische Indifferenz vielleicht nie stattfindet, dass wir unter indifferenten Körpern solche verstehen, welche nicht sehr entschieden den Charakter einer Säure oder Base zeigen.

Das Zerfällen der chemischen Verbindungen in zwei Factoren, nach der dualistischen Ansicht von der Zusammensetzung der Körper, wird, wie leicht einzusehen, von der elektrochemischen Theorie durchaus gefordert, denn nach dieser muss jede Verbindung aus einem elektropositiven und elektronegativen Bestandtheile bestehen.

Ein drittes Mittel zur Zerlegung chemischer Verbindungen gründet sich auf das verschieden starke Vereinigungsstreben der Körper zu einander, gründet sich darauf, dass ein Körper (Element oder schon Verbindung) nicht gleich starke Neigung hat, sich mit dem einen oder anderen Körper chemisch zu verbinden. Bringt man zu einer chemischen Verbindung zweier Körper: A + B, einen dritten Körper: D, so wird keine Zerlegung der Verbindung von A + B erfolgen, wenn das Vereinigungsstreben von A zu B und B zu A grösser ist, als das von A zu

D oder B zu D. Ist aber z. B. das Vereinigungsstreben von A zu D grösser, als zu B, so wird A das B verlassen und sich mit D verbinden, das B wird aus seiner Verbindung mit A abgeschieden, es wird deplacirt, wie man sagt:

A + B und D geben: A + D und B

oder:

AB	geben:	A D
D		B

Das D tritt, wie man sieht, an die Stelle von B, es wird dem B substituirt, und man nennt deshalb eine auf solche Weise herbeigeführte Zerlegung einer Verbindung, eine Zerlegung durch **Substitution**. Die älteren Chemiker nannten diese Zerlegung: Zerlegung durch einfache Wahlverwandtschaft; das A kann in unserem Falle gleichsam wählen, ob es mit B verbunden bleiben oder sich mit D verbinden will.

Ganz ähnlich ist natürlich die Zerlegung, wenn B zu D ein stärkeres Vereinigungsstreben hat, als zu A:

A + B und D geben dann: A und B + D

oder:

AB	geben:	D B
D		A

Erhitzt man Zinnober, der, wie oben, Seite VII angegeben, eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Schwefel ist, in dem Fig. a Seite VI abgebildeten kleinen Glasapparate, so bleibt derselbe unverändert Zinnober, weil die Verbindung der beiden Elemente durch Wärme allein nicht zerlegt wird. Vermischt man aber den Zinnober mit Eisenfeilspähnen (15 Zinnober, 4 Eisenfeilspähne) und erhitzt man das Gemisch auf dieselbe Weise, so fliesst metallisches Quecksilber in Tropfen in das Schälchen, als Beweis, dass der Zinnober zersetzt, das Quecksilber aus demselben abgeschieden wird. Der Schwefel hat nämlich ein stärkeres Vereinigungsstreben zu Eisen, als zu Quecksilber, er verlässt daher das Quecksilber und verbindet sich mit dem Schwefel; die Verbindung bleibt in dem Glasgefässe zurück, das Quecksilber verdampft:

Quecksilber + Schwefel u. Eisen geben: Eisen + Schwefel u. Quecksilber

oder:

Quecksilber + Schwefel	geben:	Eisen + Schwefel
Eisen		Quecksilber.

Leicht verständliche Beispiele für dergleichen Zersetzungen durch Substitution lassen sich in Menge geben. Stellt man in die Lösung eines Silbersalzes (z. B. von salpetersaurem Silberoxyd) einen Kupferstab, so wird alles Silber des Silbersalzes abgeschieden, und Kupfer tritt an die Stelle des Silbers, es entsteht ein Kupfersalz:

(Silber + Sauerstoff) + Säure	geben	(Kupfer + Sauerstoff) + Säure
Kupfer		Silber

Die Abscheidung des Silbers erfolgt, weil der Sauerstoff, welcher mit ihm verbunden ist, ein stärkeres Vereinigungsstreben zum Kupfer hat. Da die Lösung des Silbersalzes ungefärbt, die Lösung des Kupfersalzes aber blau ist, so entsteht aus der farblosen Flüssigkeit allmälig eine blaue Flüssigkeit. Stellt man in die Lösung eines Kupfersalzes (z. B. von Kupfervitriol) einen Eisenstab, so wird das Kupfer abgeschieden, weil das Eisen an die Stelle tritt, und die blaue Flüssigkeit wird farblos:

(Kupfer + Sauerstoff) + Säure
Eisen — geben — (Eisen + Sauerstoff) + Säure
Kupfer.

Bei diesen Zersetzungen scheint es, als ob sich das Kupfer in Silber, das Eisen in Kupfer verwandele, und in der That glaubte man dies früher; die älteren Chemiker sprachen von in der Natur vorkommenden Wässern, durch welche hineingelegtes Eisen in Kupfer umgewandelt werde.

Giesst man auf die Verbindung von Kalk und Essigsäure, auf essigsauren Kalk, Schwefelsäure, so verbindet sich die letztere Säure mit dem Kalk und die Essigsäure wird deplacirt, wird frei:

Kalk + Essigsäure
Schwefelsäure — geben: — Kalk + Schwefelsäure
Essigsäure.

Dass die Zersetzung auf diese Weise erfolgt, lässt sich leicht erkennen. Der essigsaure Kalk ist geruchlos, die Schwefelsäure ebenfalls; nach dem Aufgiessen der Schwefelsäure auf den essigsauren Kalk zeigt sich aber sogleich der bekannte Geruch der Essigsäure.

Es brauchte wohl kaum gesagt zu werden, dass die Körper, welche einander bei Substitutionen vertreten, einen gleichen chemischen Charakter haben. Metalle vertreten Metalle, die Oxygenoide vertreten einander, Säuren vertreten Säuren, Basen vertreten Basen. Metalle scheiden daher Metalle aus Verbindungen ab, Säuren deplaciren Säuren, Basen verdrängen Basen etc. Man pflegt gewöhnlich die Körper, welche bei diesen Zersetzungen an die Stelle anderer treten, die stärkeren zu nennen, weil sie eben die sind, die ein stärkeres Vereinigungsstreben haben. So sagt man, das Chlor ist ein kräftigeres Oxygenoid als das Jod, weil es das Jod aus allen Verbindungen deplaciren kann; so sagt man, die Schwefelsäure ist eine stärkere Säure als die Essigsäure, weil sie die letztere aus allen Salzen verdrängen kann:

Base + Essigsäure
Schwefelsäure — giebt stets: — Base + Schwefelsäure
Essigsäure.

Zersetzungen durch Substitution werden ungemein oft ausgeführt; die Abscheidung von Körpern aus Verbindungen wird fast immer durch Substitution bewerkstelligt, und wie man sieht, ist die Zersetzung stets die Folge der Neubildung einer chemischen Verbindung.

Kommt zu einer Verbindung, sie mag A + B heissen, nicht ein dritter Körper D allein, zu welchem A ein stärkeres Vereinigungsstreben hat, als zu B, sondern eine Verbindung von D mit einem andern Körper,

also z. B. C + D, so entsteht auch dann die neue Verbindung A + D, aber B und C, welche von den Körpern, mit denen sie verbunden waren, verlassen worden sind, vereinigen sich ebenfalls mit einander, und es bilden sich daher gleichzeitig zwei neue Verbindungen, nämlich:

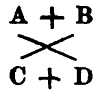
A + B und C + D geben: A + D und C + B,

oder:

A + B	geben	C + B	oder:	A + B	geben	A + D
C + D		A + D		C + D		C + B,

es vertauschen also A und C oder B und D ihre Plätze.

Man nennt solche Zersetzungen: Zersetzungen in Folge wechselseitiger Substitution, wechselseitige Zersetzungen oder **Wechselzersetzungen**. In der That tauschen bei ihnen zwei Verbindungen ihre Bestandtheile gegenseitig aus, in Folge des verschieden starken Vereinigungsstrebens der Bestandtheile zu einander. Früher hiessen Zersetzungen der fraglichen Art, Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft veranlasst, oder sich kreuzende Zersetzungen, weil man dieselben gewöhnlich durch folgendes Schema veranschaulichte:



Wechselzersetzungen kommen ebenfalls äusserst häufig vor, und sind eins der gewöhnlichsten Mittel zur Darstellung von neuen Verbindungen. Leicht verständliche Beispiele lassen sich auch hier geben. Löst man z. B. 4 Theile der Verbindung von Chlor und Quecksilber, welche den Namen Quecksilberchlorid führt, und 5 Theile der Verbindung von Jod und Kalium, welche Jodkalium genannt wird, in Wasser auf, so entstehen zwei völlig farblose Lösungen, da beide Verbindungen völlig ungefärbt sind. Giesst man nun die beiden Lösungen zusammen, so scheidet sich augenblicklich ein pulveriger Körper aus, der anfangs gelb ist, sehr bald aber prächtig scharlachroth wird. Dieser neue rothe Körper ist die durch Wechselzersetzung entstandene Verbindung von Jod und Quecksilber; die zugleich entstandene Verbindung von Chlor und Kalium bleibt in der Flüssigkeit gelöst:

Kalium + Jod	geben	Kalium + Chlor
Quecksilber + Chlor		Quecksilber + Jod,

es vertauschen also Kalium und Quecksilber, oder Jod und Chlor die Plätze. Die Wechselzersetzungen gehen immer, wenn die beiden Verbindungen in Lösungen zusammentreffen, mit höchst bemerkenswerther Leichtigkeit vor sich, und das Auftreten der einen oder andern der neuen Verbindung überrascht den Uneingeweihten ausserordentlich *).

---

*) Man kann hier, in den Vorträgen, das bekannte Kunststück der Taschenspieler zeigen, bei welchem, scheinbar, aus einer Flasche ganz verschiedene Flüssigkeiten ausgeschenkt werden. In die Flasche kommt eine sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid, oder wenn man eine ganz farblose Lösung

Wir haben oben gesehen, dass die Verbindung des Kalks mit Essigsäure (der essigsaure Kalk) zersetzt wird, wenn man Schwefelsäure zu derselben bringt, indem dann die Verbindung von Kalk und Schwefelsäure sich bildet und die Essigsäure deplacirt oder frei wird. Bringt man nicht Schwefelsäure allein, sondern eine Verbindung dieser Säure, z. B. mit Natron, ein Schwefelsäure-Salz (schwefelsaures Natron), zu dem Essigsäure-Salz, so entsteht, wie im erwähnten Falle, die Verbindung von Kalk und Schwefelsäure, aber die Essigsäure und das Natron werden nicht frei, sondern sie vereinigen sich ebenfalls mit einander, und es resultiren also zwei neue Salze:

Kalk + Essigsäure Natron + Schwefelsäure	geben	Kalk + Schwefelsäure Natron + Essigsäure.

Kalk und Natron vertauschen ihre Plätze. Dass die Essigsäure nicht frei in der Flüssigkeit vorhanden, sondern gebunden ist, lehrt die Geruchlosigkeit der Flüssigkeit.

Wie man erkennt, bleibt bei den Zersetzungen durch einfache oder wechselseitige Substitution die Anordnung der Elemente unverändert; die Substitution ist nur der Austausch eines Körpers gegen einen andern von ähnlichem Charakter. Aber nicht immer sind die Zersetzungen, welche ein Körper in einer Verbindung veranlasst, Zersetzungen in Folge von Substitution. Wenn z. B. ein Element aus einer complicirten Verbindung, das heisst aus einer zahlreichen Gruppe von Elementen ein anderes Element ganz oder theilweise herausnimmt, indem es sich, in Folge seines kräftigen Vereinigungsstrebens damit verbindet, so zerfällt bisweilen die ganze Gruppirung, so ordnen und lagern sich die übrig bleibenden Elemente auf ganz neue Weise, es entstehen ganz neue Verbindungen, Verbindungen, die zuvor nicht vorhanden waren. Besonders bei den organischen Körpern, deren Zusammensetzung, was die Zahl der Elementar-Molecüle betrifft, im Allgemeinen complicirter ist, als die der unorganischen, stossen wir oft auf dergleichen Zersetzungen.

Das Vereinigungsstreben eines Körpers giebt sich häufig dadurch kund, dass der Körper die Entstehung eines andern Körpers veranlasst, mit welchem er sich vereinigen kann. Dies ist also wiederum eine Zersetzung anderer Art, als Substitutions-Zersetzung. Wirkt z. B. eine Säure auf einen Körper ein, der keine Base ist, mit dem sie sich also nicht verbin-

---

haben will, eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd. Die Gläser werden nun, das eine mit einer concentrirten Lösung von Rhodankalium, das zweite mit einer concentrirten Lösung von Gerbestoff, das dritte mit concentrirter Lösung von Chlorantimon ausgespühlt, oder es wird von diesen Lösungen eine nicht zu bemerkende Menge in dieselben gegossen. Schenkt man nun die farblose Flüssigkeit aus der Flasche in das erste Glas ein, so hat man Rothwein oder Blut, in dem zweiten Glase bekommt man Tinte, in dem dritten Glase Milch. Man erläutert dann, dass alle diese auffallenden Erscheinungen das Resultat sind von einfachen oder wechselseitigen Substitutionen, überhaupt die Folge von chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

den kann, so veranlasst sie die Entstehung einer Base, wenn irgend die Möglichkeit dazu vorhanden. Umgekehrt veranlassen die Basen die Bildung von Säuren. Man spricht in diesen Fällen von praedisponirendem Vereinigungsstreben; die älteren Chemiker redeten von praedisponirender Verwandtschaft. Beispiele dafür werden erst später verständlich sein.

Ein viertes Mittel zur Zerlegung chemischer Verbindungen geben die Fermente ab. Die Fermente sind organische Körper, und ihre Wirkung, welche hier nur kurz angedeutet werden kann, beschränkt sich auf organische Verbindungen. Man versteht unter Fermenten gewisse, in Zersetzung begriffene Substanzen, welche auf andere Substanzen, mit denen sie zusammentreffen, zersetzend einwirken, indem sie diese gleichsam in die Sphäre ihrer Zersetzung hineinziehen, indem sie diese gleichsam anstecken. Die Fermente nehmen dabei Nichts aus den Körpern, die sie zersetzen, heraus, geben auch selbst Nichts an diese ab; die Zersetzung der Fermente schreitet neben der Zersetzung, welche durch sie veranlasst wird, völlig getrennt fort, es findet kein Austausch von Bestandtheilen statt. Dadurch unterscheidet sich die zersetzende Wirkung der Fermente von der im Vorhergehenden betrachteten, zersetzenden Wirkung anderer Körper. Eine bekannte Fermentwirkung ist die Zersetzung des Zuckers bei der Gährung. Giebt man zu einer Zuckerlösung Hefe, welche ein Ferment ist, so entstehen aus dem Zucker zwei Verbindungen, Alkohol und Kohlensäure, die vorher nicht darin enthalten waren, indem sich die Elementar-Molecüle auf andere Weise gruppiren. Das Gewicht dieser beiden neuen Verbindungen beträgt so viel, als das Gewicht des Zuckers, aus dem sie entstanden; die Hefe giebt von ihrer Substanz Nichts zur Bildung dieser Verbindungen ab, nimmt auch Nichts von den Bestandtheilen des Zuckers weg; die Zersetzung der Hefe geht völlig gesondert neben der Zersetzung des Zuckers in der gährenden Flüssigkeit vor sich.

Ein fünftes Mittel zur Zersetzung von Verbindungen bieten endlich die sogenannten Contactsubstanzen dar. Wir nennen Contactsubstanzen solche Substanzen, welche, ohne dass sie selbst zersetzt werden, oder in Verbindungen eingehen, nur durch ihre Gegenwart die Zersetzung mancher anderer Körper veranlassen. — Die Art und Weise der Wirkung ist noch völlig dunkel, und es ist das Beste dies zuzugestehen. Die Erklärungen, welche man bis jetzt gegeben hat, sind streng genommen nicht Erklärungen. Berzelius leitet die Wirkung der Contactsubstanzen von dem Inwohnen einer besonderen Kraft ab, welche er katalytische Kraft genannt hat. Daher heissen die Contactsubstanzen auch wohl katalytische Substanzen.

Fünf wesentlich verschiedene Wege und Mittel zur Zerlegung chemischer Verbindungen sind also im Vorhergehenden angegeben worden und all und jede Zersetzung wird sich auf einen dieser Wege, auf eins dieser Mittel zurückführen lassen. Es waren, um es zu wiederholen,

Wärme, Elektricität, das verschieden starke Vereinigungsstreben der Körper, Fermente und Contactsubstanzen.

Es dürfte aufgefallen sein, dass die Zersetzung der Verbindungen ausführlich besprochen worden ist und dass doch bis jetzt kaum die Rede war von den Mitteln und Wegen, chemische Verbindungen zu erzeugen. Man wird aber erkannt haben, dass die Zersetzung der chemischen Verbindungen gewöhnlich von der Entstehung neuer Verbindungen begleitet ist. In der That erhält man die meisten chemischen Verbindungen durch die Zersetzung anderer Verbindungen, in Folge von Austausch oder Andersgruppirung der Bestandtheile. Die Bildung von Verbindungen fällt also mit der Zersetzung von Verbindungen zusammen. Der directe Weg zur Vereinigung ist verhältnissmässig weit seltener offen, da die Elemente und die mit kräftigem Vereinigungsstreben begabten Verbindungen nur selten noch frei angetroffen werden, daher meist erst aus Verbindungen abgeschieden werden müssen.

Absichtlich ist im Vorhergehenden das Quantitative, das Gewicht der Körper, bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen unbeachtet geblieben; wir wenden uns nun zu diesem Gegenstande, einem der interessantesten unserer Wissenschaft.

Die Zusammensetzung einer jeden chemischen Verbindung ist eine ganz bestimmte, unveränderliche, das heisst, eine chemische Verbindung enthält stets eine gewisse, unveränderliche Menge der Bestandtheile. Man pflegt die Zusammensetzung in Procenten anzugeben, man pflegt anzugeben, wie viel Gewichtstheile von den verschiedenen Bestandtheilen in 100 Gewichtstheilen der Verbindung enthalten sind.

Wir haben oben den Zinnober als eine Verbindung von Quecksilber und Schwefel kennen gelernt; der Zinnober besteht nun in 100 Theilen stets aus:

86,2	Quecksilber,
13,8	Schwefel
100,0	

mag er natürlicher Zinnober oder künstlich bereiteter sein, und mag er dann von diesem oder jenem Chemiker, auf dem einen oder anderen Wege bereitet sein. Quecksilber und Schwefel geben eben nur Zinnober in dem Gewichtsverhältnisse von 86,2 : 13,8, oder was dasselbe ist, von 100 : 16. — Die Verbindung des Eisens mit Schwefel, welche durch Erhitzen von Eisenfeilspähnen und Schwefelpulver dargestellt werden kann (Seite IX), enthält in 100 Theilen:

63,6	Eisen
36,4	Schwefel
100,0	

Das Wasser besteht unabänderlich in 100 aus:

11,11	Wasserstoff
88,89	Sauerstoff
100,00	

es enthält unabänderlich auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff.

Auch für die complicirteren Verbindungen, z. B. für die Verbindungen höherer Ordnung, gilt das Gesagte, sie enthalten nicht minder die Bestandtheile in einem constanten Verhältnisse. Das Salz z. B., welches die Schwefelsäure mit dem Kalk bildet, besteht in 100 stets aus 41 Kalk und 59 Schwefelsäure.

Es drängen sich nun die Fragen auf: gehen zwei Körper immer nur in einem einzigen Verhältnisse eine Verbindung mit einander ein, oder aber können sich zwei Körper in all und jedem Verhältnisse mit einander verbinden. In jenem Falle würde es, wie man sieht, stets nur eine einzige Verbindung zweier Körper geben, in diesem Falle würde eine unendliche Menge von Verbindungen aus zwei Körpern dargestellt werden können. Beide Fragen müssen verneint werden. Wer möchte Chemiker sein, wenn sich schon aus zwei Körpern, z. B. aus zwei Elementen, eine unendliche Zahl von Verbindungen darstellen liesse! wer vermöchte die Reihe von Verbindungen aller Körper zu übersehen, wenn schon zwei Körper eine unendliche Menge von Verbindungen gäben; wie würde es möglich sein, Namen auch nur für eine Reihe von Verbindungen zu finden! Die Körper vereinigen sich glücklicherweise nicht in all und jedem Verhältnisse mit einander. Eben so wenig vereinigen sich aber die Körper stets nur in einem einzigen Verhältnisse, sie gehen meistens mit einander in verschiedenen Gewichtsverhältnissen chemische Verbindungen ein. Dabei zeigt sich nun das höchst Bemerkenswerthe, dass dann die Gewichtsmengen der Bestandtheile der verschiedenen Verbindungen in einer höchst einfachen Beziehung zu einander stehen.

Ausser der Verbindung von Quecksilber und Schwefel, welche Zinnober genannt wird, giebt es noch eine andere Verbindung der beiden Elemente, welche in 100 besteht aus 92,6 Quecksilber und 7,4 Schwefel. Vergleichen wir die procentische Zusammensetzung derselben mit der des Zinnobers, so scheint auf den ersten Blick nicht die mindeste Beziehung zwischen beiden stattzufinden.

Zinnober	Andere Verbindung
86,2 Quecksilber	92,6 Quecksilber
13,8 Schwefel	7,4 Schwefel
100,0	100,0

Wenn wir aber die Menge des Schwefels berechnen, welche in beiden Verbindungen mit ein und derselben Menge Quecksilber verbunden ist, so springt eine höchst interessante Beziehung der Zahlen sofort in

die Augen. Berechnen wir z. B., wie viel Schwefel mit 100 Quecksilber in beiden Verbindungen vereinigt ist, so erhalten wir:

Zinnober	Andere Verbindung
100 Quecksilber	100 Quecksilber
16 Schwefel	8 Schwefel.

Die Menge des Schwefels, welche mit 100 Quecksilber verbunden ist, ist im Zinnober genau doppelt so gross, als die, welche in der anderen Verbindung mit derselben Menge Quecksilber verbunden ist, oder, was hieraus folgt, die Menge des Quecksilbers, welche in beiden Verbindungen auf ein und dieselbe Menge Schwefel kommt, ist in der anderen Verbindung doppelt so gross, wie im Zinnober:

Zinnober	Andere Verbindung
100 Quecksilber	200 Quecksilber
16 Schwefel	16 Schwefel.

Bezeichnet man 100 Quecksilber mit A und 16 Schwefel mit B, so ist der Zinnober A + B, die andere Verbindung 2 A + B.

Wie in dem angegebenen Beispiele, wie bei den Verbindungen zwischen Quecksilber und Schwefel verhält es sich nun bei allen chemischen Verbindungen. In den verschiedenen Verbindungen, die zwei Körper mit einander geben, stehen die Gewichtsmengen des einen Körpers, welche mit derselben Gewichtsmenge des anderen Körpers verbunden sind, in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander, das heisst, wenn sich zwei Körper in mehr als einem Verhältnisse mit einander vereinigen, so vervielfacht sich die Menge des einen Körpers nach einfachen Zahlen oder nach sehr einfachen Brüchen, z. B. $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$, 3 . . . Dies merkwürdige Gesetz wird das Gesetz der Multipeln genannt, und es gilt nicht allein für die Elemente, sondern auch für alle Verbindungen, welche fernerweite Verbindungen eingehen können.

Ausser der Verbindung des Eisens mit Schwefel, welche wir kennen gelernt haben, giebt es noch eine andere Verbindung der beiden Elemente, die in der Natur häufig vorkommt und als Mineral den Namen Schwefelkies führt. Sie besteht in 100 aus: 46,6 Eisen und 53,4 Schwefel. Vergleicht man die procentische Zusammensetzung der beiden Verbindungen:

1stes Schwefeleisen	2tes Schwefeleisen (Schwefelkies)
63,6 Eisen	46,6 Eisen
36,4 Schwefel	53,4 Schwefel
100,0	100,0

so lässt sich das Gesetz der Multipeln wiederum nicht erkennen, es wird aber augenblicklich sichtbar, wenn wir von ein und derselben Gewichtsmenge des einen oder anderen Bestandtheils ausgehen, z. B.

1stes Schwefeleisen	2tes Schwefeleisen
28 Eisen	28 Eisen
16 Schwefel	32 Schwefel.

Man sieht, dass das zweite Schwefeleisen genau doppelt so viel Schwefel auf dieselbe Menge Eisen enthält, als das erste.

Gerade der Umstand, dass das Gesetz der Multipeln aus der procentischen Zusammensetzung der Verbindungen nicht ohne Weiteres sichtbar wird, ist die Ursache gewesen, dass dasselbe auch dann noch längere Zeit verborgen blieb, als genauere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Verbindungen das nöthige Material für die Erkennung desselben geliefert hatten. Dalton erkannte dasselbe im Jahre 1807.

Ein schönes Beispiel der Vereinigung nach Multipeln bieten die Verbindungen der zwei Elemente Stickstoff und Sauerstoff dar. Die beiden Elemente vereinigen sich mit einander in fünf Verhältnissen:

	1	2	3	4	5
Stickstoff . .	63,63	46,66	36,84	30,43	25,93
Sauerstoff . .	36,37	53,34	63,16	69,57	74,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die procentische Zusammensetzung der fünf Verbindungen lässt auch hier das Gesetz der Multipeln nicht erkennen; berechnet man aber die Sauerstoffmengen, welche mit ein und derselben Gewichtsmenge Stickstoff in den fünf Verbindungen vereinigt sind, so wird es augenblicklich offenbar. Aus einem Grunde, der später deutlich werden wird, wollen wir diese Gewichtsmenge Stickstoff = 14 setzen, wollen wir berechnen, wie viel Sauerstoff auf 14 Stickstoff in den fünf verschiedenen Verbindungen kommt:

	1	2	3	4	5
Stickstoff . .	14	14	14	14	14
Sauerstoff . .	8	16	24	32	40

Die Zahlen 8, 16, 24, 32, 40 stehen, wie man sieht, in dem Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 : 5; die zweite Verbindung enthält doppelt so viel Sauerstoff, als die erste (auf dieselbe Menge Stickstoff), die dritte Verbindung dreimal so viel u. s. w., wie es die folgende Tabelle zeigt:

Erste Verbindung:	14	Stickstoff	+ 8	Sauerstoff
Zweite „	14	„	+ 2 × 8	„
Dritte „	14	„	+ 3 × 8	„
Vierte „	14	„	+ 4 × 8	„
Fünfte „	14	„	+ 5 × 8	„

Bezeichnet man 14 Gewichtstheile Stickstoff mit N und 8 Gewichtstheile Sauerstoff mit O, so erhält man folgende Reihe:

$$N + O;\ N + 2O;\ N + 3O;\ N + 4O;\ N + 5O.$$

Wir werden weiter unten auf das herrliche Gesetz der Multipeln nochmals zurückkommen und zu erklären suchen, weshalb die chemische Vereinigung der Körper nach Multipeln erfolgen müsse. Wir wenden uns jetzt zu einem nicht minder interessanten Gegenstande, nämlich zu der Frage, ob die Gewichtsmengen der verschiedenen Körper, welche sich mit ein und derselben Gewichtsmenge eines anderen Körpers verbinden,

einander gleich sind, oder, was dasselbe ist, ob die Körper einander bei Substitutionen in gleichen Gewichten vertreten.

Die oft erwähnte Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, der Zinnober, kann, wie oben Seite XXI gesagt worden ist, durch Eisen zerlegt werden. Mengt man Zinnober mit Eisenfeilspähnen, und erhitzt man das Gemenge, so wird das Quecksilber ausgeschieden, deplacirt, indem das Eisen an seine Stelle tritt (a. a. O.). Der Schwefel hat ein stärkeres Vereinigungsstreben zu Eisen, als zu Quecksilber, er verlässt das Quecksilber und verbindet sich mit dem Eisen:

Quecksilber + Schwefel Eisen	geben:	Eisen + Schwefel Quecksilber.

Fassen wir nun das Quantitative bei dieser Zersetzung ins Auge. Der Zinnober besteht, nach Seite XXVI, aus 100 Quecksilber und 16 Schwefel, das heisst, 100 Gewichtstheile Quecksilber geben mit 16 Gewichtstheilen Schwefel 116 Gewichtstheile Zinnober. Es fragt sich nun, wie viel Gewichtstheile Eisen sind erforderlich, um aus 116 Gewichtstheilen Zinnober die 100 Gewichtstheile Quecksilber abzuscheiden?

100 Quecksilber 16 Schwefel
? Eisen.

Um die 100 Gewichtstheile Quecksilber vollständig auszuscheiden, sind keineswegs ebenfalls 100 Gewichtstheile Eisen erforderlich, sondern es reichen dazu, wie die Erfahrung lehrt, schon 28 Gewichtstheile Eisen aus, und es treten daher, bei der Zersetzung, an die Stelle von 100 Quecksilber 28 Eisen; es werden 100 Quecksilber durch 28 Eisen vertreten. Der Grund davon ist offenbar der, dass die Gewichtsmengen Quecksilber und Eisen, welche sich mit derselben Gewichtsmenge Schwefel verbinden, nicht gleich gross sind, dass sich mit derselben Menge Schwefel, mit welcher 100 Gewichtstheile Quecksilber verbunden sind, nämlich mit 16 Gewichtstheilen, nicht auch 100 Gewichtstheile Eisen, sondern nur 28 Gewichtstheile Eisen, unter den angegebenen Umständen, vereinigen:

100 Quecksilber + 16 Schwefel 28 Eisen	geben:	28 Eisen + 16 Schwefel 100 Quecksilber.

So ist es nun ganz allgemein; die Elemente, Körper überhaupt, vertreten einander bei Substitutionen, Zersetzungen, durchaus nicht in gleichen Gewichten, sondern in sehr verschiedenen Gewichten, weil sich mit ein und derselben Gewichtsmenge eines Körpers keineswegs gleiche Gewichtsmengen der anderen Körper, die mit diesem Körper Verbindungen eingehen können, verbinden, sondern sehr verschiedene Gewichtsmengen.

Einige weitere Beispiele werden das Gesagte vollkommen verständlich machen. Es findet sich in der Natur eine Verbindung des Metalles Blei mit Schwefel sehr häufig; sie wird Bleiglanz genannt und ist das wichtigste Bleierz, das heisst das Erz, aus welchem in den Hüttenwerken fast ausschliesslich das Blei gewonnen wird. Ein Weg zur Gewinnung des Bleies aus demselben, zur Abscheidung des Bleies von dem Schwefel,

ist der, dass man das Erz mit Eisen zusammenschmilzt. Der Schwefel tritt dabei an das Eisen, er verlässt das Blei, weil er ein stärkeres Vereinigungsstreben zu dem Eisen, als zu dem Blei hat.

Der Bleiglanz enthält auf 16 Gewichtstheile Schwefel 103,6 Gewichtstheile Blei; um nun diese 103,6 Gewichtstheile Blei von dem Schwefel abzuscheiden, sind keineswegs ebenfalls 103,6 Gewichtstheile Eisen erforderlich, sondern nur 28 Gewichtstheile, also die Gewichtsmenge, welche wir schon vorhin als diejenige erkannt haben, mit der sich 16 Gewichtstheile Schwefel beim Schmelzen verbinden. Wie also 28 Eisen 100 Quecksilber vertreten oder ersetzen, so ersetzen oder vertreten 28 Eisen 103,6 Blei, und der Grund davon ist der, dass nicht gleiche Gewichtsmengen Eisen und Blei sich mit 16 Schwefel verbinden.

Wir haben oben gesehen (S. XXI), dass das Kupfer, wenn es in die Lösung eines Silbersalzes gebracht wird, das Silber abscheidet, indem es an die Stelle des Silbers tritt:

(Silber + Sauerstoff) + Säure	geben:	(Kupfer + Sauerstoff) + Säure
Kupfer		Silber.

Wenn man vor dem Versuche den Kupferstab, den man in die Silberlösung stellt, wägt, und ihn nach beendetem Versuche wieder wägt, sowie auch dann das Silber wägt, was ausgeschieden ist, so erfährt man, welche Gewichtsmenge Kupfer, bei der Zersetzung, an die Stelle des gefundenen Gewichts Silber getreten ist, und es zeigt sich so, dass für 108 Gewichtstheile ausgeschiedenes Silber nur 31,7 Gewichtstheile Kupfer in Lösung gingen. 108 Silber sind also in der Verbindung durch 31,7 Kupfer ersetzt worden, und zwar aus dem Grunde, weil 108 Silber und 31,7 Kupfer die Gewichtsmengen der beiden Metalle darstellen, welche sich mit ein und derselben Gewichtsmenge Sauerstoff, nämlich mit 8 Sauerstoff verbinden.

(Silber + Sauerstoff) + Säure	geben:	(Kupfer + Sauerstoff) + Säure
108 8		31,7 8
Kupfer		Silber
31,7		108

Aber keineswegs allein bei der eben besprochenen Zersetzung vertreten Silber und Kupfer einander in dem Gewichtsverhältnisse von 108 : 31,7, die beiden Metalle vertreten einander in allen chemischen Verbindungen in diesen Gewichtsverhältnissen, es treten immer bei der Zersetzung analoger Verbindungen, an die Stelle von 108 Silber 31,7 Kupfer, oder es gehen an die Stelle von 31,7 Kupfer 108 Silber. Dasselbe gilt auch für die vorher genannten Metalle, Eisen, Quecksilber und Blei und die dabei genannten Zahlen 28, 100 und 103,6. Wenn in einer Verbindung Eisen an die Stelle von Blei tritt, so stehen stets die vertretende Menge Eisen und die vertretene Menge Blei in dem Verhältnisse von 28 : 103,6, und ebenso vertreten stets 16 Schwefel und 8 Sauerstoff einander in analogen Verbindungen. 28 Eisen, 31,7 Kupfer, 100 Quecksilber, 103,6 Blei, 108 Silber sind also Ersatzmengen für ein-

ander oder, wie man sagt, sind äquivalente Mengen, sind Aequivalente für einander, und eben so sind 16 Schwefel und 8 Sauerstoff Aequivalente.

Wie leicht zu ersehen, lassen sich nun durch Versuche für alle Elemente die Gewichtsmengen finden, in denen sie einander in chemischen Verbindungen vertreten; es sind dies, wie man erkennen wird, die verschiedenen Gewichtsmengen der Elemente, welche mit ein und derselben Gewichtsmenge irgend eines Elementes eine analoge Verbindung eingehen, und es sind dies die Gewichtsmengen, nach denen die Elemente überhaupt unter einander analoge Verbindungen geben.

Da, wie wir wissen, die ähnlichen Elemente einander vorzugsweise in Verbindungen vertreten, so ist es im Allgemeinen leicht, an die Stelle eines Metalls ein anderes Metall zu bringen, an die Stelle eines Chloroids ein anderes Chloroid, und so die Ersatzmengen, die Aequivalente derselben zu finden. Es ist ebenfalls leicht, aus der procentischen Zusammensetzung der Verbindungen der Metalle mit anderen Elementen, z. B. mit Sauerstoff, Schwefel oder Chlor die Gewichtsmenge der Metalle zu berechnen, welche auf ein und dasselbe Gewicht des anderen Elementes kommt: und auf diese Weise die Aequivalente zu finden.

Die Verbindungen der drei Metalle: Kalium, Natrium und Calcium mit Chlor haben z. B. nach der Analyse die folgende procentische Zusammensetzung:

Chlorkalium.	Chlornatrium.	Chlorcalcium.
52,2 Kalium	38,8 Natrium	35,4 Calcium
47,5 Chlor	61,2 Chlor	64,6 Chlor
100,0	100,0	100,0.

Berechnet man, wie viel von den drei verschiedenen Metallen, in diesen drei Verbindungen, mit ein und derselben Gewichtsmenge Chlor vorhanden ist, so wird bestätigt, was schon ein Blick auf die procentische Zusammensetzung zeigt, dass nämlich auf ein und dieselbe Gewichtsmenge Chlor verschiedene Gewichtsmengen der Metalle kommen. Berechnen wir z. B., wie viel von den Metallen mit 35,5 Chlor verbunden ist, so erhalten wir:

Chlorkalium.	Chlornatrium.	Chlorcalcium.
35,5 Chlor	35,5 Chlor	35,5 Chlor
39,2 Kalium *)	23,0 Natrium	20,0 Calcium.

Mit ein und derselben Menge Chlor, nämlich mit 35,5, sind hiernach 39,2 Kalium, 23 Natrium und 20 Calcium verbunden, was sich auf folgende Weise veranschaulichen lässt.

35,5 Chlor	39,2 Kalium
	23 Natrium
	20 Calcium.

*) 47,5 Chlor sind mit 52,5 Kalium verbunden, wie viel Kalium ist demnach mit 35,5 Chlor verbunden: 47,5 : 52,5 = 35,5 : x; x = 39,2 u. s. w.

39,2 Kalium, 23 Natrium, 20 Calcium sind also Ersatzmengen, sind Aequivalente für einander. An die Stelle von 20 Calcium treten in einer chemischen Verbindung stets 23 Natrium oder 39,2 Kalium.

Man erkennt, dass sich die Reihe der Metalle vervollständigen lässt, dass man für alle Metalle die Gewichtsmengen finden oder berechnen kann, welche äquivalent sind 39,2 Kalium, 23 Natrium, 20 Calcium, die Gewichtsmengen, welche sich mit 35,5 Chlor verbinden können. Eben so leicht lässt sich nun auch ermitteln, welche Gewichtsmengen diejenigen Elemente, die dem Chlor ähnlich sind, 35,5 Chlor ersetzen. Man erhält dann z. B. die folgende Tabelle:

35,5	Chlor	39,2	Kalium
80	Brom	23	Natrium
127	Jod	20	Calcium
16	Schwefel		
8	Sauerstoff		

welche zeigt, dass in einer chemischen Verbindung an die Stelle von 35,5 Chlor stets 80 Brom, 127 Jod u. s. w. treten.

Bei den verstehenden Berechnungen ist von 35,5 Chlor ausgegangen worden; es leuchtet ein, dass eben so gut von jeder anderen Gewichtsmenge Chlor hätte ausgegangen werden können, z. B. von 1 Chlor oder 100 Chlor, und dass eben so gut jedes andere Element und jedes beliebige Gewicht eines anderen Elementes als Ausgangspunkt hätte dienen können. Die Aequivalente sind nur Verhältnisszahlen, sind relative Zahlen.

Wählt man z. B. in der letzten kleinen Tabelle den Sauerstoff als Ausgangspunkt, und nimmt man anstatt der Zahl 8 die Zahl 1, setzt man also den Sauerstoff als Einheit, so werden auch alle übrigen Zahlen auf $^1/_8$ ihres Betrages reducirt:

$\frac{35,5}{8} = 4,44$ Chlor		$\frac{39,2}{8} = 4,9$ Kalium
$\frac{80}{8} = 10,0$ Brom		$\frac{23}{8} = 2,87$ Natrium
$\frac{127}{8} = 15,80$ Jod		$\frac{20}{8} = 2,5$ Calcium
$\frac{16}{8} = 2$ Schwefel		
$\frac{8}{8} = 1$ Sauerstoff		

Die neu erhaltenen Zahlen sind, wie man sieht, sehr verschieden von den früheren, aber sie stehen zu einander in demselben Verhältnisse, wie die früheren. Wenn z. B. 16 Gewichtstheile Schwefel das Aequivalent sind für 8 Gewichtstheile Sauerstoff, so sind natürlich auch 2 Gewichtstheile Schwefel das Aequivalent für 1 Gewichtstheil Sauerstoff.

Wollen nun alle Chemiker dieselben Zahlen in der Praxis benutzen,

so müssen sie sich über den Ausgangspunkt, über die Einheit verständigen. Leider findet in dieser Beziehung nicht völlige Uebereinstimmung statt. Einige Chemiker setzen den Wasserstoff als Einheit, weil derselbe das kleinste Aequivalent hat, das heisst, weil die Aequivalente aller übrigen Elemente grösser und nicht selten ein einfaches Multiplum von dem Aequivalent des Wasserstoffs sind; Andere wählen den Sauerstoff, das verbreitetste aller Elemente, als Ausgangspunkt und geben demselben das Aequivalent 100. Die nachfolgende Tabelle enthält neben den Namen der Elemente die Zeichen für dieselben, deren Bedeutung wir später kennen lernen werden, und dann in zwei Columnen die Aequivalente, je nachdem der Wasserstoff = 1 oder der Sauerstoff = 100 gesetzt wird.

Tabelle der Aequivalente der einfachen Stoffe.

A. Nichtmetalle.

Namen.	Zeichen.	Aequivalent. Berechnet auf Wasserstoff = 1.	Aequivalent. Berechnet auf Sauerstoff = 100.
Sauerstoff	O	8	100
Wasserstoff . . .	H	1	12,5
Stickstoff	N	14	175
Schwefel	S	16	200
Selen	Se	39,7	490,9
Chlor	Cl	35,46	443,3
Brom	Br	80	1000
Jod	J	127	1586
Fluor	Fl	19	237,5
Phosphor	P	32	400
Bor	B	10,9	136
Kiesel	Si	22,2	277,5
Kohlenstoff . . .	C	6	75

B. Metalle.

1) Häufiger vorkommende und von allgemeinerem Interesse.

Namen.	Zeichen.	Aequivalent. Berechnet auf Wasserstoff = 1.	Aequivalent. Berechnet auf Sauerstoff = 100.
Kalium	Ka	39,2	490
Natrium	Na	23	287,2
Barium	Ba	68,5	856,5
Strontium . . .	Sr	43,8	548
Calcium	Ca	20	250
Magnesium . . .	Mg	12	150
Aluminium . . .	Al	13,7	171
Mangan	Mn	27,6	345
Eisen	Fe	28	350

Namen.	Zeichen.	Aequivalent. Berechnet auf Wasserstoff = 1.	Aequivalent. Berechnet auf Sauerstoff = 100.
Kobalt	Co	29,5	369
Nickel	Ni	29,6	370
Uran	Ur	60	750
Chrom	Cr	26,7	333,5
Zink	Zn	32,5	406,5
Kupfer	Cu	31,7	396,6
Blei	Pb	103,6	1294,5
Zinn	Sn	58	725
Wismuth	Bi	212,8	2660
Arsen	As	75	937,5
Antimon	Sb	129	1612,5
Quecksilber	Hg	100	1250
Silber	Ag	108	1350
Gold	Au	196,4	2455
Platin	Pt	98,6	1232,5
2) Seltner oder sehr selten vorkommende.			
Lithium	Li	6,5	81,2
Beryllium	Be	7	87,5
Zirconium	Zr	33,6	420
Norium	No		
Thorium	Th	59,5	744
Yttrium	Y	32,2	402,3
Erbium	Eb		
Terbium	Tb		
Donarium	Do		
Cerium	Ce	47,3	590,7
Lanthan	La	47,0	588
Didym	Di	49,6	620
Aridium	Ar		
Cadmium	Cd	55,7	696,8
Titan	Ti	25,2	314,8
Tantal	Ta		
Niobium	Nb		
Pelopium	Pe		
Ilmenium ?	Il		
Wolfram	W	92	1150
Vanadium	V	68,5	856
Molybdän	Mo	46	575
Tellur	Te	64,2	801,7
Palladium	Pa	53,2	665
Iridium	Ir	98,5	1232
Ruthenium	Ru	52,1	652
Rhodium	Rh	51,2	652,5
Osmium	Os	99,4	1242,5

Sämmtliche Zahlen der zweiten Zahlenreihe sind um das $12^1/_2$fache grösser, als die der ersten Zahlenreihe, sie lassen sich daher nicht so leicht dem Gedächtniss einprägen, und man benutzt deshalb in der Praxis jetzt mehr und mehr die Zahlen der ersten Reihe, die Zahlen, bei denen das Aequivalent des Wasserstoffs = 1 gesetzt ist *).

Von welcher Wichtigkeit die Aequivalente für die Kenntniss von der Zusammensetzung der Verbindungen sind, muss einleuchten; die Aequivalente geben ja das Gewichtsverhältniss an, nach welchem sich die Elemente unter einander vereinigen. Neben den Elementen Jod und Silber stehen in unserer Tabelle die Zahlen 127 und 108 als Aequivalente; diese Zahlen drücken die Gewichtsmengen Jod und Silber aus, welche sich mit einander chemisch verbinden. Der Wasserstoff hat die Zahl 1, der Sauerstoff die Zahl 8; das Wasser ist eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, und es enthält in der That auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 8 Gewichtstheile Sauerstoff.

Wir haben aber oben gesehen, dass sich zwei Elemente oft in mehr als einem Verhältnisse mit einander verbinden, dass zwei Elemente mit einander mehr als eine chemische Verbindung geben, und wir haben kennen gelernt, dass die Vereinigung in mehreren Verhältnissen nach einem Gesetze erfolgt, welches das Gesetz der Multipeln genannt wird, dass sich nämlich die Menge des einen Elements vervielfacht (Seite XXVIII). Mit anderen Worten ausgedrückt heisst dies nun: die Elemente verbinden sich mit einander nicht allein nach Aequivalenten, sondern auch nach Vielfachen der Aequivalente. Man definirt daher die Aequivalente der Elemente sehr bestimmt: als die relativen Gewichtsmengen, nach denen oder nach deren Multipeln die Elemente sich chemisch verbinden.

Es sind oben Seite XXVIII zwei Verbindungen des Eisens mit Schwefel angeführt worden; die zweite Verbindung enthält doppelt so viel Schwefel auf dieselbe Menge Eisen, als die erste, nämlich:

1stes Schwefeleisen.	2tes Schwefeleisen.
28 Eisen	28 Eisen
16 Schwefel	32 Schwefel.

Man erkennt nun, dass die erste Verbindung aus 1 Aequiv. Eisen und 1 Aequiv. Schwefel, die zweite aus 1 Aequiv. Eisen und 2 Aequivalent Schwefel besteht.

Es sind ferner oben Seite XXIX fünf Verbindungen der Elemente Stickstoff und Sauerstoff in Rücksicht auf ihre Zusammensetzung beleuchtet worden, nämlich:

	1	2	3	4	5
Stickstoff	14	14	14	14	14
Sauerstoff	8	16	24	32	40

*) Bei Reductionen der Zahlen der einen Reihe in die der andern setzt man bequemer an die Stelle des Divisors oder Multiplicators: 12,5 den Bruch $^8/_{100}$, wo man dann natürlich mit 8 zu dividiren oder multipliciren, und dann das Decimalkomma zu verrücken hat.

Es ist klar, dass die erste Verbindung aus 1 Aeq. Stickstoff und 1 Aeq. Sauerstoff besteht, dass die zweite Verbindung auf 1 Aeq. Stickstoff 2 Aeq. Sauerstoff enthält u. s. w.

Man drückt nun jetzt allgemein die Zusammensetzung der Verbindungen in Aequivalenten aus, nicht nach Procenten der Bestandtheile. Die Aequivalente der häufig vorkommenden Elemente prägen sich bald dem Gedächtnisse ein, eben so behält man leicht, in welcher Anzahl die Aequivalente in einer Verbindung vereinigt sind, und es ist dann möglich, die Zusammensetzung einer ungemein grossen Zahl von Verbindungen dem Gedächtniss einzuverleiben, was nicht der Fall, wenn die Zusammensetzung in Procenten ausgedrückt würde. Wer würde behalten, dass die erste Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff aus 63,63 Stickstoff und 36,37 Sauerstoff, die zweite aus 46,66 Stickstoff und 53,34 Sauerstoff, die dritte aus 36,84 Stickstoff und 63,16 Sauerstoff u. s. w. besteht!

Ein Umstand in Bezug auf die Aequivalente verdient noch erörtert zu werden. Es ist bei dem Gesetze der Multipeln angegeben worden, dass sich die Elemente nicht allein nach ganzen Zahlen, sondern auch nach einfachen Brüchen, z. B. $1^1/_2$, $2^1/_2$, $3^1/_2$ vervielfachten. Wir kennen z. B. drei Verbindungen des Metalles Eisen mit Sauerstoff; ihre Zusammensetzung ist die folgende:

	I.	II.	III.
Eisen	28	28	28
Sauerstoff	8	12	24

Ein Blick auf die Zahlen zeigt, dass die erste Verbindung aus 1 Aequivalent Eisen und 1 Aequivalent Sauerstoff, die zweite Verbindung aus 1 Aeq. Eisen und $1^1/_2$ Aeq. Sauerstoff, die dritte Verbindung aus 1 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff besteht. Da wir nun aber die Aequivalente als untheilbare Gewichtsmengen betrachten, als die relativ kleinsten Gewichtsmengen, in denen die Elemente Verbindungen eingehen, so kann von $^1/_2$ Aeq. keine Rede sein. Die zweite Verbindung des Eisens mit Sauerstoff ist daher aus 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff zusammengesetzt; das Verhältniss 2 : 3 ist ja dasselbe, wie das von 1 : $1^1/_2$. So in allen ähnlichen Fällen.

Das Gesetz der Aequivalente gilt, wie schon oben erwähnt, nicht allein für die einfache Stoffe, sondern auch für die zusammengesetzten Körper, welche fernerweit Verbindungen eingehen können, also für die Verbindungen erster und höherer Ordnung. Dies lässt sich am besten an den Säuren und Basen, welche, wie wir wissen, Salze mit einander bilden, erkennen. Mit ein und derselben Gewichtsmenge Base verbinden sich nicht gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Säuren, sondern sehr verschiedene Gewichtsmengen; die Säuren vertreten einander, in den Salzen, in sehr verschiedenen Gewichtsmengen. So ist es auch mit den Basen.

Aus der Verbindung der Essigsäure mit dem Kalk kann die Essig-

säure durch die Schwefelsäure deplacirt werden, wie oben Seite XXII bei der Zersetzung der chemischen Verbindungen durch Substitution angeführt worden ist.

Kalk + Essigsäure Schwefelsäure	geben	Kalk + Schwefelsäure Essigsäure.

Die Zersetzung erfolgt in nachstehenden Gewichtsverhältnissen:

28 Kalk + 51 Essigsäure 40 Schwefelsäure	geben	28 Kalk + 40 Schwefelsäure 51 Essigsäure.

Es treten also an die Stelle von 51 Essigsäure nicht ebenfalls 51 Schwefelsäure, sondern nur 40 Schwefelsäure, und es sind daher 51 Essigsäure und 40 Schwefelsäure äquivalente Gewichtsmengen. Der Grund liegt, wie wir wissen, darin, dass mit demselben Gewichte Kalk, mit 28 Kalk, nicht, wie 51 Essigsäure auch 51 Schwefelsäure sich verbinden, sondern nur 40 Schwefelsäure.

Man kann nun natürlich leicht aus der Zusammensetzung der Salze, welche der Kalk mit anderen Säuren bildet, die Menge der Säuren berechnen, welche mit derselben Menge Kalk verbunden ist, und man kann so die Aequivalente aller Säuren erfahren. Setzen wir, wie oben, diese Menge des Kalks = 28, so entsteht z. B. die folgende Tabelle.

	Säuren.	
28 Kalk	40	Schwefelsäure
	51	Essigsäure
	54	Salpetersäure
	63,3	Selensäure
	75,5	Chlorsäure
	166,3	Jodsäure u. s. w.

Die Zahlen 40, 51, 54 u. s. w. drücken also die Gewichtsmengen der angeführten Säuren aus, welche sich mit 28 Kalk verbinden können, und sind die relativen Gewichtsmengen, in denen diese Säuren einander vertreten. An die Stelle von 166,3 Jodsäure, treten stets 40 Schwefelsäure, wenn jene Säure durch diese deplacirt wird.

Auf gleiche Weise lassen sich auch, wie leicht zu erkennen, die Gewichtsmengen der verschiedenen Basen ermitteln, welche sich mit ein und derselben Gewichtsmenge einer Säure verbinden. Nehmen wir 40 Schwefelsäure als diese Gewichtsmenge an, so wird die nachstehende Tabelle erhalten:

Basen.		
28	Kalk	40 Schwefelsäure
47,2	Kali	
31	Natron	
111,6	Bleioxyd	
116	Silberoxyd u. s. w.	

28 Kalk, 47,2 Kali, 31 Natron u. s. w. sind also äquivalente Gewichtsmengen dieser Basen, sind die Gewichtsmengen, in denen sich diese Basen mit 40 Schwefelsäure verbinden.

Setzen wir an die Stelle der Schwefelsäure und der dazu gehörenden Zahl 40 eine andere Säure aus der vorigen Tabelle und die ihr zugehörende Zahl, z. B. 54 Salpetersäure, so bleiben die Gewichtsmengen der Basen völlig ungeändert, das heisst: dieselben Gewichtsmengen der Basen, welche sich mit 40 Schwefelsäure verbinden, verbinden sich mit 54 Salpetersäure, 51 Essigsäure, 166,3 Jodsäure u. s. w., wie es die folgende Tabelle angiebt:

Basen.		Säuren.	
28	Kalk	40	Schwefelsäure
47,2	Kali	51	Essigsäure
31	Natron	54	Salpetersäure
111,6	Bleioxyd	63,3	Selensäure
116	Silberoxyd	75,5	Chlorsäure
u. s. w.		166,3	Jodsäure u. s. w.

Es ist bei dieser Betrachtung über die Verbindungen der Basen und Säuren von 28 Kalk ausgegangen worden, es hätte natürlich auch von jeder anderen Gewichtsmenge, z. B. von 100 Kalk, ausgegangen werden können. Man würde dann andere Zahlen für die Säuren, andere für die Basen erhalten haben, aber die Zahlen würden in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die angeführten. Die Zahl 28 für Kalk wurde indess nicht ohne besondere Absicht gewählt. Der Kalk ist eine Base, welche aus dem Metall Calcium und aus Sauerstoff besteht; die quantitative Zusammensetzung ist so, dass darin auf 1 Aeq. des Metalls (20 Gewichtstheile) 1 Aeq. Sauerstoff (8 Gewichtstheile) kommt; die Zahl 28 drückt also die Summe der Aequivalente der Bestandtheile aus. Sehen wir nun zu, wie es sich in dieser Beziehung mit der Zahl 40 verhält, der Gewichtsmenge Schwefelsäure, welche sich mit 28 Kalk verbindet. Die Schwefelsäure besteht in 100 aus 40 Schwefel und 60 Sauerstoff; in 40 Schwefelsäure sind demnach 16 Schwefel und 24 Sauerstoff enthalten. Ein Blick auf die Tabelle der Aequivalente der einfachen Stoffe zeigt, dass diese Zahlen 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff ausdrücken. Nehmen wir daher die Zahl 28, weil sie die Summe der Aequivalente der Bestandtheile des Kalks ist, für das Aequivalent des Kalks, so bekommen wir die Summe der Aequivalente der Bestandtheile der Schwefelsäure, nämlich 40, für das Aequivalent der Schwefelsäure. So ist es nun durchgehends, die Aequivalente der zusammengesetzten Körper sind gleich der Summe der Aequivalente der Bestandtheile.

Wie die Elemente vereinigen sich auch die zusammengesetzten Körper nicht allein nach einfachen Aequivalenten, sondern auch nach Multipeln der Aequivalente; 1 Aeq. Base z. B. vereinigt sich mit 1 Aeq., mit 2 Aeq., mit 3 Aeq. Säure zu Salzen. Bei einem gewissen Verhältnisse zwischen Base und Säure heissen die Salze neutrale Salze; enthalten die Salze mehr Säure, als diesem Verhältnisse entspricht, so werden sie saure Salze genannt; der Ausdruck basische Salze ist hiernach

von selbst verständlich. Nicht immer sind diejenigen Salze die neutralen, welche auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. Säure enthalten; eine Gruppe von Basen giebt z. B. mit 3 Aeq. Säuren neutrale Salze, und manche Säuren verbinden sich stets mit 2 Aeq. Basen, manche andere mit 3 Aeq. Basen zu neutralen Salzen (mehrbasische Säuren; zweibasische, dreibasische). Erst später kann hierüber mehr geredet werden.

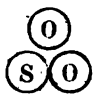
Es sind nun vollständig die höchst einfachen Gesetze erläutert worden, welche in Bezug auf das Quantitative bei chemischen Verbindungen Geltung haben. Die Elemente sowohl, als die zusammengesetzten Körper vereinigen sich unter einander nicht in all und jedem Gewichtsverhältnisse, sondern nach bestimmten Gewichtsmengen, welche wir Aequivalente nennen, und nach Multipeln davon.

In den unorganischen Verbindungen finden wir am häufigsten 1 Aeq. des einen Körpers mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. eines anderen Körpers vereinigt, oder 2 Aeq. des einen Körpers mit 1, 3 oder 5 Aeq. des anderen. Nur das Wasser, welches eine grosse Zahl von Verbindungen eingeht, kommt in einer grösseren Zahl von Aequivalenten vor. In den organischen Verbindungen stossen wir auf minder einfache Verhältnisse; der Zucker z. B. enthält auf 12 Aeq. Kohlenstoff 11 Aeq. Wasserstoff und 11 Aeq. Sauerstoff. Der Grund davon wird unten angedeutet werden.

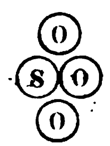
Das Gesetz der Aequivalente und der Multipeln stützt sich auf einfache Thatsachen, es ist aus der, durch Analysen gefundenen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen abgeleitet. Man hat nun aber auch nach der Ursache dieses Gesetzes gefragt, man hat zu beantworten gesucht, weshalb sich die Elemente und Verbindungen nicht in all und jedem Gewichtsverhältnisse mit einander chemisch vereinigen, sondern nur in gewissen; bestimmten Gewichten und Multipeln dieser Gewichte. Es ist klar, dass das Gesetz der Aequivalente und der Multipeln uns zeigt, dass es gewisse Massen der Körper (der einfachen und zusammengesetzten) giebt, welche sich in chemischer Hinsicht, das ist in Hinsicht auf die chemische Vereinigung der Körper, als ein untheilbares Ganzes darstellen. Die Aequivalente drücken, wie leicht einzusehen, das relative Gewicht dieser Massen aus, die man, wegen ihrer Untheilbarkeit in angegebener Hinsicht, c h e m i s c h e A t o m e nennt, wonach dann die Aequivalentgewichte zu Atomgewichten werden. Setzen wir das Gewicht einer solchen untheilbaren Masse, das Gewicht von 1 Atom Wasserstoff = 1, so wiegt eine solche untheilbare Masse (1 Atom) Kohlenstoff: 6, Sauerstoff: 8, Schwefel: 16, Quecksilber: 100 u. s. w. Die chemische Vereinigung, zunächst der Elemente, besteht nun in dem Zusammentreten der Atome. Der einfachste Fall ist der, dass 1 Atom des einen Elementes mit 1 Atom des anderen Elementes sich vereinigt. Bezeichnen wir die, als untheilbare Ganze sich verhaltenden Massen der Elemente, die chemischen Atome, mit Kreisen und Buchstaben in denselben, so wird sich die einfachste Verbindung der zwei Elemente Schwefel und Sauerstoff (16 Schwefel = Ⓢ; 8 Sauerstoff = Ⓞ) auf folgende Weise darstellen lassen:



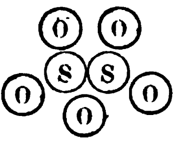
und sie wird auf 16 Schwefel 8 Sauerstoff enthalten. Soll nun eine Verbindung des Schwefels mit mehr Sauerstoff entstehen, so kann dies nur auf die Weise geschehen, dass noch ein Atom Sauerstoff zutritt:



und die Verbindung enthält dann auf 16 Schwefel 16, nämlich 2 × 8 Sauerstoff. Da die 8 Sauerstoff eine untheilbare Masse darstellen, so ist es ganz unmöglich, dass zwischen den beiden Verbindungen allmälige Uebergänge liegen können; Verbindungen von 16 Schwefel mit 9 Sauerstoff oder mit 15 Sauerstoff sind daher gar nicht denkbar. Eine dritte sauerstoffreichere Verbindung bildet sich wieder durch Hinzutreten von 1 Atom Sauerstoff:



sie muss daher aus 16 Schwefel und 24 Sauerstoff bestehen u. s. f. Eine Verbindung, welche auf 16 Schwefel 20 Sauerstoff enthält, ist durch Zusammentreten von 2 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff entstanden:



Die Gruppe (S, O, O, O) ist die Verbindung, welche Schwefelsäure genannt wird; diese Gruppe stellt nun ebenfalls ein untheilbares Ganzes, ein chemisches Atom dar, sie verbindet sich als Ganzes mit den Basen zu Salzen. Daraus ergiebt sich schon, dass man unter chemischen Atomen etwas Anderes versteht, als die Atome der Philosophen, als die Urtheilchen oder Molecüle, durch deren Anhäufung wir uns die Körper überhaupt entstanden denken. Die chemischen Atome sind Gruppen solcher Molecüle; die chemischen Atome sind, wie ein geistreicher Naturforscher gesagt hat, dem Chemiker dasselbe, was dem Astronomen die Weltkörper sind. Die Weltkörper sind Anhäufungen einer gewissen Quantität Materie, sind Massen, von deren Betrag die Grösse der Anziehung, die Schnelligkeit der Bewegung abhängig sind und die, in Rücksicht auf diese, in der Astronomie als untheilbare Ganze betrachtet werden, wie in der Chemie die chemischen Atome, welche ebenfalls gewisse

Massenbeträge sind und ihrem chemischen Verhalten nach als untheilbare Ganze erscheinen.

Fasst man die Zahlen ins Auge, welche die Aequivalente oder Atome ausdrücken, (Seite XXXIV), so ergiebt sich, dass dieselben in einzelnen Fällen in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen, dass sich also in einzelnen Fällen die Elemente in einfachen Gewichtsverhältnissen mit einander vereinigen. 1 Gewichtstheil Wasserstoff giebt mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff Wasser; 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich mit 16 Gewichtstheilen Schwefel zu Schwefelwasserstoff.

In vielen Fällen findet indess ein so einfaches Gewichtsverhältniss nicht statt; 1 Gewichtstheil Wasserstoff vereinigt sich mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor zu Chlorwasserstoffsäure; 3 Gewichtstheile Wasserstoff (3 Aeq.) verbinden sich mit 14 Gewichtstheilen (1 Aeq.) Stickstoff zu Ammoniak.

Wenn man nun aber bei den gasförmigen Elementen untersucht, in welchem Volumverhältnisse (Maassverhältnisse) sie sich unter einander verbinden, so ergeben sich, und zwar durchgehends, weit einfachere Verhältnisse. So verbinden sich 2 Volume (2 Maass) Wasserstoffgas und 1 Volum (1 Maass) Sauerstoffgas zu Wasser; 1 Volum Wasserstoffgas und 1 Volum Chlorgas zu Chlorwasserstoffsäuregas; 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickstoffgas zu Ammoniak.

Vergleicht man die Gewichtsverhältnisse mit den Maassverhältnissen, so springt die grössere Einfachheit der letzteren sogleich in die Augen:

Gewichtsverhältniss der Bestandtheile.		Maassverhältniss der Bestandtheile.	
Wasser.			
Wasserstoff	Sauerstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
1	8	2	1
Chlorwasserstoffsäure.			
Wasserstoff	Chlor	Wasserstoff	Chlor
1	25,5	1	1
Ammoniak.			
Wasserstoff	Stickstoff	Wasserstoff	Stickstoff
3	14	3	1

Dasselbe einfache Maassverhältniss bei der chemischen Vereinigung hat sich auch für diejenigen Elemente herausgestellt, welche zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, welche aber durch Erhitzen in Dampf, das ist Gas, verwandelt werden können, und es gilt daher höchst wahrscheinlich für alle Elemente. Das Jod, ein Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur starr ist, welches sich aber beim Erhitzen in einen violetten Dampf verwandelt, giebt mit Wasserstoff, wie das Chlor, eine Säure. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säure nach Gewicht und Maass der Bestandtheile, so zeigt sie sogleich die grosse Einfachheit des Maassverhältnisses.

Jodwasserstoffsäure.

Gewichtsverhältniss der Bestandtheile.		Maassverhältniss der Bestandtheile.	
Wasserstoff	Jod	Wasserstoff	Joddampf
1	127	1	1

Die Einfachheit der Maassverhältnisse bei der chemischen Vereinigung der Körper lässt es gleichsam naturgemässer erscheinen, die Zusammensetzung der Körper nicht nach Gewichten, sondern nach Maassen anzugeben (Volumen-Theorie), und einige Chemiker haben in der That bei vielen Elementen die Gewichte gleicher Maasse, gleicher Volumina, auch als die Atomgewichte angenommen. So viel Volumina der Bestandtheile, so viele Atome der Bestandtheile. Man ist dann aber genöthigt, einen Unterschied zwischen Atom und Aequivalent zu machen, man muss z. B. sagen, das Wasser besteht aus 2 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, während es aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff besteht. Man nennt die Atome, welche von den Volumen abgeleitet sind, Volum-Atome, die Atome, welche die Aequivalente repräsentiren, Aequivalent-Atome. 2 Vol.-Atome Wasserstoff sind gleich 1 Aeq.-Atom Wasserstoff. Die Zahl der Volumina, welche das Aequivalent bilden, wird das Aequivalentvolumen genannt; das Aequivalentvolumen des Sauerstoffs ist 1, heisst 1 Vol. Sauerstoffgas = 1 Aeq. Sauerstoff, das Aequivalentvolumen des Wasserstoffs ist 2, will sagen: 2 Vol. Wasserstoffgas = 1 Aeq. Wasserstoff (siehe das Weitere im ersten Theile: Volumentheorie).

Nachdem wir nun die Art und Weise der Entstehung der chemischen Verbindungen aus den einfachen Stoffen im Allgemeinen besprochen haben, können wir zu der Benennung der chemischen Verbindungen und der Bezeichnung derselben übergehen. Es ist klar, dass die Namen für die Körper, nach den verschiedenen Ansichten über die Natur derselben, in den verschiedenen Perioden der Wissenschaft, verschieden sein müssen. Die ältesten Namen für die chemischen Körper waren ganz allgemeine, sie waren von der Abstammung der Körper, dem Fundorte, oder von gewissen Eigenschaften abgeleitet. Alles was salzig schmeckte, hiess *Sal*; man hatte *Sal maris*, *Sal petrae*, *Sal armoniacum*; flüchtige Flüssigkeiten hiessen Spiritus (*Spiritus nitri*, *Spiritus vini*); schwarze Körper wurden *Aethiopes* genannt u. s. w. Mit der besseren Erkenntniss der Zusammensetzung fing man an, nach chemischen Aehnlichkeiten, Classen zu bilden. Man unterschied z. B. Säuren, Metallkalke, Erden, Alkalien, Salze. Wie in diesen Classen die einzelnen Körper benannt wurden, dies ersieht man am besten aus einigen Beispielen. Salpetersäure hiess die Säure, welche aus dem Salpeter bereitet wird; sie führte auch den Namen Scheidewasser, weil sie zum Scheiden des Goldes vom Silber dient. Essigsäure ist die Säure im Essig; Ameisensäure die Säure in den Ameisen; Citronensäure die Säure der Citronen. Schwererde wurde eine Erde genannt, die in dem Minerale Schwerspath enthalten ist; vegetabilisches Alkali war das Alkali aus Pflanzen. Zinnkalk, Bleikalk hiessen die erdigen

Massen, in welche sich das Zinn und Blei beim Erhitzen an der Luft verwandeln. Glaubersalz, Seignettesalz haben ihre Namen von den Aerzten oder Chemikern erhalten, welche diese Salze zuerst darstellten oder anwandten. Die Salze der Schwefelsäure mit den Metallkalken nannte man gemeinschaftlich Vitriole, z. B. Kupfervitriol, Eisenvitriol, Zinkvitriol u. s. w. Konnte man einen Körper nicht in eine der Classen einreihen, die man gebildet hatte, so war der Name dafür völlig empirisch.

Die jetzige chemische Nomenclatur datirt sich vom Ende des vorigen Jahrhunderts, sie wurde von französischen Chemikern (Lavoisier, Morveau, Berthollet, Fourcroy) entworfen, und ist später vorzüglich von Berzelius ausgebildet worden. Sie soll eine rationelle Nomenclatur sein, das heisst, sie soll in den Namen der chemischen Verbindungen die Zusammensetzung derselben ausdrücken. Sie kann nur in den Grundzügen hier besprochen werden.

Als Grundgedanken kann man annehmen, dass die Namen der Verbindungen durch Nebeneinanderstellen der Namen der Bestandtheile gebildet werden sollen. Schwefelzink ist hiernach die Verbindung von Schwefel und Zink; Phosphorkupfer die Verbindung von Phosphor und Kupfer. Die Namen Jodkalium, Chlorstickstoff, Kohlenstoffeisen sind hiernach von selbst verständlich. Gehen zwei Elemente mehr als eine Verbindung mit einander ein, so kann man sie durch Hinzufügen der Worte: einfach, zweifach (doppelt), dreifach unterscheiden, je nachdem 1 Aeq. des einen Elementes mit 1, 2, 3 oder mehr Aequivalenten des andern Elementes verbunden ist; z. B. Einfach-Schwefeleisen (1 Aeq. Eisen, 1 Aeq. Schwefel), Doppelt-Schwefeleisen (1 Aeq. Eisen, 2 Aeq. Schwefel), Fünffach-Schwefelkalium (1 Aeq. Kalium, 5 Aeq. Schwefel). Halb-Schwefelquecksilber ist hiernach die Verbindung von 2 Aeq. Quecksilber mit 1 Aeq. Schwefel, weil sie auf 1 Aeq. Quecksilber $^1/_2$ Aeq. Schwefel enthält.

Von dieser Benennungsweise ist man nun aber bei der Benennung der Verbindungen mancher Elemente ganz abgewichen, so zunächst bei den Sauerstoffverbindungen. Man nennt die Sauerstoffverbindungen im Allgemeinen Oxyde. Die Verbindung des Metalls Zink mit Sauerstoff heisst z. B. nicht Sauerstoffzink (analog dem Schwefelzink), sondern Zinkoxyd, und so sind nun die Namen Quecksilberoxyd, Kupferoxyd verständlich. Wenn ein Element mit Sauerstoff mehrere Verbindungen eingeht, so hat man neben Oxyd noch Oxydul, ferner Suboxyd und Suboxydul. Bei dem Sauerstoff wird hiervon ausführlicher gesprochen werden.

Die Nomenclatur der Sauerstoffverbindungen hat nun als Anhaltspunkt gedient bei Benennung der Verbindungen derjenigen Elemente, welche in ihrem chemischen Charakter dem Sauerstoff nahe stehen, also bei der Benennung der Verbindungen der Oxygenoide. Wie Oxyd, sagt man Chlorid, Bromid, Jodid. Quecksilberchlorid ist die Verbindung des Chlors mit Quecksilber, welche analog dem Oxyd zusammengesetzt ist, das heisst, welche auf 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Chlor enthält,

so wie man überhaupt analog zusammengesetzte Verbindungen stets auf gleiche Weise benennen muss. Anstatt Chloridul, Bromidul u. s. w. sagt man aber Chlorür, Bromür etc. Die Schwefelverbindungen heissen Sulfurete und Sulfide.

Hat eine Sauerstoffverbindung den Charakter einer Säure, so wird sie als Säure benannt; z. B. Schwefelsäure, eine Säure des Schwefels, Chlorsäure, eine Säure des Chlors. Bei den Säuren, die nicht Sauerstoff enthalten, fügt man das Wort Säure den Bestandtheilen hinzu, z. B. Chlorwasserstoffsäure, eine aus Chlor und Wasserstoff bestehende Säure. Wie man die verschiedenen Säuren unterscheidet, welche ein Element mit Sauerstoff giebt, wird bei dem Sauerstoff besprochen werden.

Die Basen sind vorzugsweise die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, sie werden Oxyd und Oxydul benannt. Die Namen der Salze, welche aus Säuren und Basen bestehen, bildet man so, dass man aus dem Namen der Säure ein Adjectivum macht und dies dem Namen der Base vorsetzt, z. B. schwefelsaures Quecksilberoxyd (siehe Sauerstoff).

Erschwert wird die Nomenclatur dem in die Wissenschaft Eintretenden dadurch, dass man noch ungemein häufig die älteren empirischen Namen gebraucht, besonders im gewöhnlichen Leben und in den Gewerben. Salpetersäure, Salzsäure, Alaun, Zinnsalz, Kochsalz, Kupfervitriol, Kali, Natron, Kalk, Wasser sind solche ältere Namen, aus denen sich die Zusammensetzung nicht erkennen lässt. Der in die Wissenschaft Eintretende muss die rationellen Namen für diese Körper kennen lernen, er muss z. B. wissen, dass das Wasser Wasserstoffoxyd ist, also eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff. Es wäre lächerliches und vergebliches Bemühen, diese älteren Namen verdrängen und dahin streben zu wollen, dass man allgemein sagte, ich bitte um ein Glas Wasserstoffoxyd, oder dass man sagte, es fehlt in der Suppe an Chlornatrium, anstatt die Suppe ist zu wenig gesalzen.

Wie jede sogenannte rationelle Nomenclatur drückt auch die im Vorstehenden besprochene eine Ansicht über die Constitution der Verbindungen, das heisst, eine Ansicht über die Anordnung der Bestandtheile in einer Verbindung aus. Sie war ursprünglich nur für unorganische Verbindungen entworfen, da man von der Zusammensetzung der organischen Verbindungen, zur Zeit, wo sie entworfen wurde, so gut wie Nichts wusste. Man hat sie später den organischen Verbindungen anzupassen gesucht, aber da in Hinsicht auf die Constitution mancher organischen Verbindungen die Meinungen sehr getheilt sind, so müssen solche Verbindungen verschiedene rationelle Namen führen. Mehr noch, als bei unorganischen Verbindungen, sind deshalb bei den organischen Verbindungen empirische Namen in Gebrauch, Namen, die keine Ansicht über die Zusammensetzung ausdrücken, die man aber so wählt, dass sie in Beziehung stehen zur Abstammung oder zu charakteristischen Eigenschaften, und die seit alten Zeiten üblichen Namen sind auch hier beibehalten worden. Es-

sigsäure wird noch immer die Säure im Essig genannt, Citronensäure noch immer die Säure der Citronen, Harnsäure ist eine eigenthümliche Säure im Harn; Harnstoff ist ein anderer Bestandtheil im Harn; Zucker, Stärkemehl, Eiweiss sind alt bekannte Namen, an deren Stelle man noch keine rationelle zu setzen vermag. In manchen Gruppen von organischen Verbindungen hat man den Namen der Körper gleiche Endungen zu geben gesucht, um so durch die Endung die Gruppe zu bezeichnen. So bezeichnet im Allgemeinen die Endung in eine organische Base, z. B. Chinin die organische Base der Chinarinde; Nicotin die organische Base des Tabacks u. s. w.

Schon in früher Zeit benutzte man in der Chemie gewisse Zeichen für manche Körper. So ist es ziemlich allgemein bekannt, dass die wenigen, früher bekannten Metalle die Zeichen der Sonne, des Mondes und der Planeten, so wie auch wohl deren Namen erhielten, nämlich:

Gold.	Silber.	Quecksilber.	Kupfer.	Eisen.	Zinn.	Blei.
☉	☽	☿	♀	♂	♃	♄
Sol.	Luna.	Mercurius.	Venus.	Mars.	Jupiter.	Saturn.

Der Schwefel hatte das Zeichen 🜍, Salz das Zeichen ⊖ etc.

Später wurde mehrfach versucht, eine besondere Zeichensprache auch für die Verbindungen zu bilden. Alle diese früheren Versuche übergehend, wenden wir uns sofort zu der Zeichensprache, welche jetzt allgemeine Geltung hat. Man bezeichnet die einfachen Stoffe mit den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens und fügt, wenn die Namen mehrerer einfachen Stoffe mit demselben Buchstaben anfangen, noch einen unterscheidenden Buchstaben hinzu. In der Seite XXXIV gegebenen Tabelle sind diese Zeichen mitgetheilt. Weshalb die lateinischen Namen gewählt sind, braucht wohl kaum erläutert zu werden. Nur dadurch ist es ermöglicht worden, dass die chemische Zeichensprache bei allen Nationen dieselbe ist. Das Zeichen für Eisen: Fe (*Ferrum*) bezeichnet in Deutschland, Frankreich, England u. s. w. das Eisen. Wollte jede Nation die Anfangsbuchstaben des Namens der eignen Sprache zur Bezeichnung des Eisens nehmen, so würde das Metall bei uns das Zeichen E, in England das Zeichen I (*Iron*), in Frankreich das Zeichen F (*Fer*) erhalten. So in vielen andern Fällen, z. B. Blei, Lead, Plomb.

Die chemischen Verbindungen der Elemente bezeichnet man durch Nebeneinanderstellen der Zeichen der Elemente, und es drückt dann das Zeichen stets ein Aequivalent aus. FeS ist die Verbindung von 1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Schwefel, ist Einfach-Schwefeleisen; KCl ist die Verbindung von 1 Aeq. Kalium und 1 Aeq. Chlor, ist Chlorkalium; HO ist die Verbindung von 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, ist Wasser. Da Sauerstoffverbindungen sehr häufig vorkommen, so hat man für die Bezeichnung derselben eine Abkürzung eingeführt; man drückt nämlich ein Aequivalent Sauerstoff durch einen Punkt über dem andern Elemente

aus; $\dot{H}$ ist also gleichbedeutend mit HO. Auf gleiche Weise bezeichnet man wohl ein Aequivalent Schwefel durch ein Komma; z. B. $\overset{,}{Cu}$ ist CuS.

Finden sich die Elemente in mehr als einem Aequivalente in der Verbindung, so drückt man dies durch eine kleine Zahl aus, welche rechts und unten neben das Zeichen zu stehen kommt. FeS_2 ist Doppelt-Schwefeleisen; SO_3 ist die Verbindung von 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff, ist Schwefelsäure; $C_{12}H_{11}O_{11}$ ist die Formel für den gewöhnlichen Zucker. Mit SO_3 ist natürlich gleichbedeutend: $\dddot{S}$, mit FeS_2 ist gleichbedeutend: $\overset{,,}{Fe}$. Wenn man für Sauerstoff die Punkte, für Schwefel die Kommate anwendet, so bezeichnet man zwei Aequivalente des mit Sauerstoff und Schwefel verbundenen Elementes mittelst eines durchstrichenen Zeichens; $\overset{\cdots}{\overline{Al}}$ ist z. B. die Verbindung von 2 Aluminium mit 3 Sauerstoff, ist Al_2O_3. Die Volumen-Atome (Seite XLIII) unterscheidet man durch ein v vor dem Zeichen von den Aequivalenten und Aequivalent-Atomen. $^{v}H_2$ bedeutet hiernach H.

Die Verbindungen zweiter Ordnung bezeichnet man durch Nebeneinanderstellen der Formeln der Verbindungen erster Ordnung und Dazwischensetzen eines Kommas oder Punktes, z. B. KaO, SO_3 oder CuO, NO_5, womit gleich ist: $\dot{Ka}\dddot{S}$ und $\dot{Cu}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$. $KaO, 2CrO_3$ ist eine Verbindung von 1 Aeq. KaO mit 2 Aeq. CrO_3; $3CuO, NO_5$, eine Verbindung von 3 Aeq. CuO mit 1 Aeq. NO_5; $3(CuO, NO_5)$ würden aber 3 Aeq. einer Verbindung aus 1 Aeq. CuO und 1 Aeq. NO_5 sein. Vereinigen sich Verbindungen zweiter Ordnung zu Verbindungen dritter Ordnung, so stellt man sie in Klammern eingeschlossen und durch das Zeichen $+$ verbunden neben einander, z. B. $(KaO, SO_3) + (ZnO, SO_3)$ oder $\dot{Ka}\dddot{S} + \dot{Zn}\dddot{S}$.

Die, wie man sieht, höchst einfache und deshalb höchst verständliche chemische Zeichensprache ist für die Wissenschaft, bei dem Mangel einer allgemein geltenden und dem jetzigen Stande der Wissenschaft entsprechenden Nomenclatur, unentbehrlich und es ist deshalb völlig unerlässlich, dass der in die Wissenschaft Eintretende sich dieselbe aneigne, was sehr leicht geschehen kann. Wenn man an die Ableitung der Zeichen für die einfachen Stoffe denkt, so wird, für das Verstehen derselben, das Gedächtniss kaum in Anspruch genommen, und die Aequivalente der bekannteren einfachen Stoffe dem Gedächtniss einzuprägen, ist gewiss keine zu hohe Forderung. Mehr bedarf man aber nicht, um aus einer Formel nicht allein die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung eines Körpers ableiten zu können.

Eine Formel zeigt sofort und höchst ausführlich, was sich oft nur durch lange Rede ausdrücken lässt. Wie viel Worte sind nöthig, um dasselbe zu sagen, was die Formel: $(KaO, SO_3) + (ZnO, SO_3) + 6HO$ augenblicklich veranschaulicht. Die Formel zeigt nicht allein, dass eine Verbindung dritter Ordnung, eine Verbindung aus 1 Aeq. schwefelsau-

rem Kali und 1 Aeq. schwefelsaurem Zinkoxyd und 6 Aeq. Wasser vorliegt, sondern sie zeigt auch die Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile, sie giebt an, dass das Kali aus 1 Aeq. Kalium und 1 Aeq. Sauerstoff, das Zinkoxyd ebenfalls aus 1 Aeq. Zink und 1 Aeq. Sauerstoff, die Schwefelsäure aus 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff, und endlich das Wasser wieder aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff besteht.

Die Formel für den Zucker ist, wie oben angeführt, $C_{12} H_{11} O_{11}$. Das Aequivalent des Kohlenstoffs ist 6, das des Wasserstoffs 1, das des Sauerstoffs 8; der Zucker besteht daher aus:

$$\begin{array}{rl} 12 \times 6 = 72 & \text{Kohlenstoff,} \\ 11 \times 1 = 11 & \text{Wasserstoff,} \\ 11 \times 8 = 88 & \text{Sauerstoff,} \\ \hline 171. & \end{array}$$

Das Aequivalent des Zuckers ist also 171, nämlich die Summe der Aequivalente der Bestandtheile. Wie man daraus die procentische Zusammensetzung berechnet, brauchte wohl kaum gesagt zu werden. In 171 Zucker sind 72 Kohlenstoff enthalten, wie viel in 100 u. s. w.:

$$\begin{array}{r} 171 : 72 = 100 : 42{,}1 \\ 171 : 11 = 100 : \;\; 6{,}4 \\ 171 : 88 = 100 : 51{,}5 \\ \hline 100{,}0. \end{array}$$

Es sind im Verlaufe dieser Einleitung mehrfach die Ursachen hervorgehoben worden, welche die Zahl der chemischen Verbindungen beschränken, welche bewirken, dass die Zahl der chemischen Verbindungen nicht so gross ist, als es auf den ersten Blick wohl scheinen möchte. Nicht jedes der Elemente geht nämlich mit den übrigen Elementen Verbindungen ein; die Metalle z. B. verbinden sich miteinander nur in einzelnen Fällen; die Mehrzahl der Verbindungen besteht aus Verbindungen derjenigen Nichtmetalle, welche wir Oxygenoide genannt haben, mit den Metallen und den Metalloiden, und aus Verbindungen einiger Oxygenoide untereinander (Seite XIV). — Die Elemente verbinden sich ferner nicht in grosser Anzahl mit einander, nicht dutzendweis treten sie zu chemischen Verbindungen zusammen; aus zwei, drei, vier Elementen besteht die Mehrzahl der Verbindungen (Seite XII). — Die Elemente vereinigen sich endlich nicht in all' und jedem Verhältnisse mit einander, sondern nur in gewissen, bestimmten Verhältnissen, in Aequivalenten und deren Multipeln (Seite XXXVI).

Zur Erleichterung des Studiums der Wissenschaft trägt ausserdem noch bei, dass sich manche Elemente in chemischer Beziehung auf eine Weise gleichen, dass das, was für das eine Element gesagt wird, auch für die anderen, ähnlichen, im Allgemeinen Geltung hat. Chlor, Brom, Jod bilden z. B. eine solche Gruppe von ähnlichen Elementen; der chemische Charakter, die Verbindungsverhältnisse sind bei denselben so gut wie völlig gleich, so dass man sie für alle kennt, wenn man sie für

eins kennen gelernt hat. Ebenso gleichen sich Schwefel und Selen. Die grosse Classe der Metalle bietet schon im Allgemeinen manche Uebereinstimmung in Rücksicht auf das chemische Verhalten dar, aber es lassen sich in derselben kleinere Gruppen bilden, für welche dasselbe gilt, was oben in Bezug auf Chlor, Brom und Jod gesagt worden.

Endlich wird noch dadurch das Studium unserer Wissenschaft erleichtert, dass nicht alle Elemente eine gleiche allgemeine Beachtung verdienen. Einige Elemente, resp. deren Verbindungen, sind so selten, dass selbst Chemiker von Profession nur ausnahmsweise sich mit ihnen beschäftigen können, und weil dieselben keinen bemerkenswerthen Einfluss auf die Oeconomie der Natur ausüben und keinerlei Anwendung in den Gewerben u. s. w. erleiden, so fühlt man sich auch gar nicht geneigt, denselben Zeit zu opfern. Man kann ein sehr tüchtiger Chemiker sein, ohne Erbium, Terbium, Thorium, Norium und deren Verbindungen auch nur gesehen zu haben.

Als Gegensatz zu dem eben Besprochenen giebt es nun aber auch Mancherlei, wodurch die Zahl der chemischen Verbindungen vermehrt wird, wodurch die Zahl der chemischen Verbindungen eine grössere wird, als es nach der Zahl der Elemente, nach den einfachen Verbindungsverhältnissen, welche für dieselben gelten, und nach den angeführten beschränkenden Umständen überhaupt, der Fall sein sollte. In dem Folgenden soll davon die Rede sein.

Manche Elemente, wer weiss ob nicht alle? können in verschiedenen Zuständen auftreten, in denen sie als ganz verschiedene Körper erscheinen. Wenn sich diese Verschiedenheit nur auf äussere und physikalische Eigenschaften erstreckte, z. B. nur auf Farbe, Form und Gestalt u. s. w., so würde man, vom chemischen Gesichtspunkte aus, nicht viel Gewicht darauf legen; aber dem ist nicht so, die Verschiedenheit erstreckt sich auch auf das chemische Verhalten. Wir nennen die Fähigkeit der Elemente, in solchen verschiedenen Zuständen auftreten zu können, Allotropie der Elemente und reden von verschiedenen allotropischen Zuständen. Ein interessantes Beispiel dafür bietet der Phosphor dar. Der Phosphor, wie er allgemein bekannt ist, erscheint als ein wachsartiger, gelblichweisser, höchst entzündlicher Körper. Der Phosphor kann aber auch als ein dunkelrother, weit weniger entzündlicher Körper auftreten, als ein Körper, der mit dem gewöhnlichen Phosphor im Aeussern nicht die mindeste Aehnlichkeit hat, und dessen chemisches Verhalten auch in vielen Beziehungen abweicht. Der rothe Phosphor kann Verbindungen mit andern Elementen geben, die sehr verschieden sind von den analogen Verbindungen, welche der gewöhnliche Phosphor mit diesen Elementen eingeht; der Phosphor repräsentirt hiernach gleichsam zwei verschiedene Elemente. Der rothe Phosphor lässt sich aber doch nicht als ein besonderes Element betrachten, weil er sich beim Erhitzen sehr leicht in den gewöhnlichen Phosphor verwandelt. Der Phosphor kann, wie man sagt, in verschiedenen allotropischen Zuständen auftreten.

Die Zahl der Verbindungen wird ferner dadurch vermehrt, dass in manchen Verbindungen gewisse zusammengesetzte Körper die Stelle einfacher Stoffe einnehmen können, ja dass es zusammengesetzte Körper giebt, welche ganz entschieden die Rolle einfacher Stoffe, die Rolle der Elemente spielen. Man nennt diese letzteren **zusammengesetzte Radicale**, weil man die einfachen Stoffe auch wohl **Radicale** oder **einfache Radicale** nennt. So giebt es eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlenstoff und 1 Aeq. Stickstoff, also C_2N, welche in chemischer Hinsicht das Analogon der Elemente Chlor, Brom, Jod ist, welche sich, wie diese Elemente, mit Metallen vereinigen kann. Die Verbindung: HgC_2N ist z. B. völlig analog der Verbindung: $HgCl$, und man sieht, dass in derselben der Körper: C_2N sich an der Stelle von Cl befindet und dessen Rolle spielt. Die genannte Verbindung ist eine Verbindung erster Ordnung, und wenn wir daher oben Seite XII die Verbindungen erster Ordnung als Verbindungen zweier Elemente definirt haben, so können wir jetzt diese Definition dahin erweitern, dass wir sagen: Verbindungen erster Ordnung sind Verbindungen zweier Radicale, einfacher oder zusammengesetzter.

Es giebt eine Verbindung, deren empirische Formel: $C_2H_4N_2$ ist; die rationelle Formel ist: H_4N, C_2N; C_2N ist das zusammengesetzte Radical, von dem wir eben geredet haben; H_4N ist wiederum ein zusammengesetztes Radical, und zwar eins von denen, welche die Rolle der Metalle spielen können. Die Verbindung: H_4N, C_2N ist daher ebenfalls eine Verbindung erster Ordnung, eine Verbindung zweier zusammengesetzten Radicale.

Um die Aehnlichkeit der zusammengesetzten Radicale mit den Elementen zu bezeichnen, giebt man denselben auch Zeichen wie den Elementen. Die Verbindung C_2N, Cyan genannt, hat das Zeichen Cy, die Verbindung H_4N, welche Ammonium heisst, das Zeichen Am. Die Formel $AmCy$ lässt die Verbindung $C_2H_4N_2$ sogleich als eine Verbindung erster Ordnung erkennen.

Die organischen Verbindungen scheinen ohne Ausnahmen Verbindungen von zusammengesetzten Radicalen zu sein, wenigstens lässt sich nur unter dieser Annahme die Zusammensetzung derselben in Einklang bringen mit der Zusammensetzung der unorganischen Verbindungen. Die Zusammensetzung der organischen Körper weicht nämlich auf den ersten Blick sehr ab von der Zusammensetzung der unorganischen Körper, denn während alle Elemente zur Bildung unorganischer Körper verwandt werden, sind es nur drei oder vier Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff), aus denen die bei weitem grösste Menge der organischen Körper entsteht und besteht, und es liegt daher auf der Hand, dass diese wenigen Elemente in ungemein wechselnden Verhältnissen sich vereinigen müssen. Wahrscheinlich übernehmen nun in den organischen Körpern Gruppen von Elementen die Rolle, welche einzelne Elemente in den unorganischen Körpern spielen. Den unorganischen

Verbindungen, welche die verschiedenen Metalle geben, lassen sich z. B. organische Verbindungen gegenüberstellen, die ebenso constant eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoff, enthalten, als sich in jenen ein Metall findet, und bei denen die Verschiedenheit durch die verschiedene Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs bedingt ist, wie in jenen die Verschiedenheit in der Verschiedenartigkeit des Metalls begründet ist. Kohlenwasserstoffe sind es überhaupt, welche häufig an die Stelle der Elemente treten, welche die Elemente in Verbindungen zu ersetzen vermögen.

Wie sehr in Folge des Vertretenwerdens der Elemente durch zusammengesetzte Körper die Zahl der Verbindungen sich steigert, dafür mag nur ein Beispiel angeführt werden. Es ist oben die Verbindung $H_4 N$ als eine Verbindung erwähnt worden, die sich wie ein einfacher Stoff, und zwar den andern einfachen Stoffen gegenüber wie ein Metall verhalte. Der Name Ammonium soll an die Aehnlichkeit mit Kalium, Natrium u. s. w. erinnern, an welche Metalle sich die Verbindung anschliesst. In diesem Ammonium kann nun jedes einzelne Aequivalent Wasserstoff durch die verschiedensten Kohlenwasserstoffe vertreten werden, und es können auf diese Weise Hunderte von neuen Körpern entstehen, die alle den chemischen Charakter des Ammoniums haben. Die Verbindung $C_{28} H_{24} N$, welche auf den ersten Blick in Rücksicht auf die Zusammensetzung nicht die mindeste Aehnlichkeit mit dem Ammonium, also mit $H_4 N$ hat, ist ein solcher dem Ammonium völlig analoger Körper, ist ein Ammonium, welches an der Stelle von 4 Aequivalenten Wasserstoff 4 Aequivalente verschiedener Kohlenwasserstoffe enthält, wie es sich zeigt, wenn man die Formeln für beide Verbindungen auf folgende Weise schreibt:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \\ C_{10} H_{11} \\ C_{12} H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Das eine Aequivalent H ist durch $C_2 H_3$, das zweite Aequivalent H durch $C_4 H_5$, das dritte Aequivalent H durch $C_{10} H_{11}$ und endlich das vierte Aequivalent H durch $C_{12} H_5$ vertreten.

Bis vor ohngefähr zwanzig Jahren glaubte man als unumstösslichen Lehrsatz aussprechen zu dürfen, dass die Verschiedenheit der chemischen Verbindungen stets, entweder durch verschiedene Qualität oder durch verschiedene Quantität der Elemente bedingt sei. Zwei Körper sind verschieden von einander, sagte man, wenn sie verschiedene Elemente oder dieselben Elemente in verschiedenem Gewichtsverhältnisse enthalten. So ist Salpetersäure verschieden von Schwefelsäure, weil die erstere die Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, nämlich NO_5, die letztere aber die Verbindung von Schwefel und Sauerstoff, nämlich SO_3 ist. So ist Schwefelsäure von der schwefligen Säure verschieden, weil die erstere SO_3, die letztere SO_2 ist, diese also ein Aequivalent Sauerstoff weniger enthält.

Seit jener Zeit hat man nun aber gefunden, dass Verschiedenheit der chemischen Verbindungen auch bei gleicher Qualität und gleicher Quantität der Elemente statt finden kann; seit dieser Zeit hat man erkannt, dass zwei Körper, welche dieselben Elemente in demselben Gewichtsverhältnisse enthalten, doch nicht dieselben Körper, sondern ganz verschiedenartige Körper sein können. Man nennt solche Körper isomere Körper. In vielen Fällen ist es möglich, die Ursache der Verschiedenheit bei gleicher Zusammensetzung zu erklären. Die Körper $C_4 H_4$ und $C_{32} H_{32}$ sind, beide, Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, und enthalten diese Elemente in demselben Gewichtsverhältnisse; nämlich in dem Verhältnisse von 6 Gewichtstheilen (1 Aeq.) Kohlenstoff auf 1 Gewichtstheil (1 Aeq.) Wasserstoff. Die beiden Körper sind aber doch verschieden, weil sich zur Bildung des ersteren 4 Aeq. Kohlenstoff mit 4 Aeq. Wasserstoff, zur Bildung des letzteren hingegen 32 Aeq. Kohlenstoff und 32 Aeq. Wasserstoff mit einander verbunden haben. Dergleichen isomere Körper werden polymere genannt; die Aequivalente der Bestandtheile finden sich darin in demselben Verhältnisse, aber die Anzahl der Aequivalente der Bestandtheile ist verschieden.

Es giebt zwei Körper, welche beide nach der (empirischen) Formel: $C_6 H_6 O_4$ zusammengesetzt sind, und die doch ganz verschiedene Körper sind. Die Verschiedenheit ist hier die Folge einer verschiedenen Anordnung, Gruppirung der Elemente. Die rationelle Formel für den einen Körper ist:

$$C_4 H_5 O, \; C_2 H O_3;$$

die rationelle Formel für den andern ist hingegen:

$$C_2 H_3 O, \; C_4 H_3 O_3.$$

Diese verschiedene Anordnung der Elemente giebt sich durch die Verschiedenheit der Zersetzungsproducte kund, welche von beiden Körpern, unter gleichen Umständen, erhalten werden. Man nennt isomere Körper dieser Art: metamere Körper; die Aequivalente der Bestandtheile kommen darin nicht allein in demselben Verhältnisse, sondern auch in derselben Anzahl vor, aber die Anordnung der Aequivalente, oder, wenn man will, der Atome, ist eine verschiedene.

Bisweilen findet gleichzeitig Polymerie und Metamerie statt. Die Formel für den Alkohol ist z. B.: $C_4 H_6 O_2$; die Formel für den Holzäther ist $C_2 H_3 O$, die beiden Körper haben gleiche procentische Zusammensetzung, sie sind nach diesen Formeln polymer. Die rationelle Formel für den Alkohol ist indess: $C_4 H_5 O, HO$, die rationelle Formel für den Holzäther: $C_2 H_3 O$, die Anordnung der Elemente ist also ganz verschieden, die beiden Verbindungen sind daher auch metamer.

Es giebt, wie leicht zu ersehen, wohl kaum ein interessanteres Kapitel in unserer Wissenschaft, als das Kapitel von den isomeren Körpern, deren Zahl schon jetzt sehr gross ist, aber es kann hier natürlich nicht der Ort sein, weiter in dasselbe einzudringen. Was darüber gesagt wurde, sollte nur die Existenz der isomeren Körper darthun und die

Ueberzeugung verschaffen, dass wir nicht allein das Recht, sondern sogar die Pflicht haben, von der Anordnung der Bestandtheile in chemischen Verbindungen zu reden, und aus den sogenannten empirischen Formeln rationelle Formeln zu bilden.

Nach dieser Einleitung, in welcher die Aufgabe unserer Wissenschaft festgestellt, die Art und Weise der Entstehung der Verbindungen aus den Elementen, die Anordnung der Elemente in den Verbindungen, so wie die Mittel und Wege zur Zersetzung der Verbindungen erläutert, das Quantitative bei chemischen Vereinigungen und Zersetzungen, die Lehre von den Aequivalenten, sowie die Eintheilung, Benennung und Bezeichnung der Verbindungen im Allgemeinen besprochen worden sind, können wir nun zur speciellen Betrachtung der verschiedenen Elemente und deren Verbindungen übergehen. Zuvor mag es jedoch noch erlaubt sein, Einiges aus der Physik ins Gedächtniss zu rufen und einige Ausdrücke zu erläutern, deren Bedeutung man gleich bei dem Eintritt in den praktischen Theil der Wissenschaft kennen muss.

Messen und Wägen sind zwei Operationen, die der Chemiker häufig auszuführen hat. Die Maasse, die Einheiten zur Ermittlung der Grösse, der Dimensionen der Körper und die Gewichte, die Einheiten zur Ermittlung des Massenbetrags der Körper, sind entweder empirische oder rationelle, das heisst, sind entweder willkürlich angenommene oder von einer unveränderlichen Grösse abgeleitete. Die bei uns im gewöhnlichen Leben üblichen Maasse und Gewichte, Fussmaasse, Pfundgewichte u. s. w. sind empirische Maasse und Gewichte, deren Betrag in den verschiedenen Ländern ein sehr verschiedener ist. Bei den wissenschaftlichen Untersuchungen benutzt man daher das rationelle französische Maass und Gewicht. Die Einheit des französischen Maasses ist das Meter (Mètre); dasselbe ist der zehnmillionste Theil des Erdquadranten, der Entfernung des Aequators vom Nordpol.

10 Meter	= 1 Decameter	0,1 Meter	($0,^{m}1$)	= 1 Decimeter
100 „	= 1 Hectometer	0,01 „	($0,^{m}01$)	= 1 Centimeter
1000 „	= 1 Kilometer	0,001 „	($0,^{m}001$)	= 1 Millimeter.

1 Cubikdecimeter (1000 Cubikcentimeter; 1000 C. C.) ist das französische Litre, das gewöhnliche französische Hohlmaass.

Die Einheit des französischen Gewichts ist das Gramme; dasselbe ist gleich dem Gewichte von einem Cubikcentimeter Wasser bei dessen grösster Dichtigkeit, im Vacuo.

10 Grammen	= 1 Decagramme	0,1 Gramme	= 1 Decigramme
100 „	= 1 Hectogramme	0,01 „	= 1 Centigramme
1000 „	= 1 Kilogramme	0,001 „	= 1 Milligramme.

Bei dem Gebrauche des französischen Maasses und Gewichts gewährt die Beziehung zwischen Gewicht und Maass häufig grosse Bequemlichkeit. Da z. B. 1 Litre = 1000 C. C., so ist auch 1 Liter = 1000 Grammen Wasser.

Die Temperatur, die freie, fühlbare Wärme, wird durch das Thermometer gemessen. Die im gewöhnlichen Leben übliche Thermometerscala ist die Réaumur'sche, bei welcher der Schmelzpunkt des Eises mit 0 bezeichnet, und der Abstand zwischen diesem Punkte und dem Siedepunkte des Wassers in 80 Theile getheilt ist. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen benutzt man die Celsius'sche Scala, die hunderttheilige, die Centesimal-Scale, die Scale, bei welcher der erwähnte Abstand in 100 Theile getheilt ist. 4 Grad nach Réaumur (4° R.) sind hiernach 5 Grad nach Celsius (5° C.). Die Temperatur 0° pflegt, in Bezug auf Wägen und Messen der Körper, die Normaltemperatur genannt zu werden. Der Normalbarometerstand ist in Bezug auf dieselben Operationen 28 Par. Zoll (28″ B.) oder 0,76 Meter, das ist 760 Millimeter (0,m76 oder 760mm).

Der Aggregatzustand der Körper ist ein dreifacher; die Körper sind entweder starr oder tropfbarflüssig (flüssig) oder luftförmig (gasförmig, Gase). Im Allgemeinen ist der Aggregatzustand von der Temperatur abhängig, und es ist wahrscheinlich, dass jeder Körper in allen drei Aggregatzuständen auftreten kann (Eis, flüssiges Wasser, Wasserdampf).

Ist ein Körper bei gewöhnlicher Temperatur starr, so nennt man die Temperatur, bei welcher er flüssig wird, seinen Schmelzpunkt; ist der Körper bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, so nennt man den Punkt, bei welchem er starr wird, den Gefrierpunkt (Schwefel schmilzt, Wasser gefriert). Die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit nicht mehr flüssig sein kann, sondern dampfförmig wird, heisst der Siedepunkt. Die Temperatur, bei welcher ein Körper siedet, ist abhängig von dem Drucke, unter welchem sich derselbe befindet. Wasser siedet bei 100° C., das heisst, bei 100° kann sich kein flüssiges Wasser auf der Oberfläche der Erde finden, bei 100° C. kann das Wasser nur als Dampf bestehen. Die Operation, bei welcher man flüssige Körper durch Sieden in Dampf verwandelt, und den Dampf durch Erkalten wieder zur Flüssigkeit condensirt, wird Destillation genannt; sie bezweckt, wie leicht zu ersehen, die Trennung eines flüchtigen, verdampfbaren Körpers von einem, bei einer gewissen Temperatur nicht flüchtigen Körper. Körper, deren Siedepunkt sehr wenig hoch liegt, verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark, und werden sehr flüchtige Körper genannt.

Der Massenbetrag eines Körpers wird, wie oben gesagt, das Gewicht oder absolute Gewicht des Körpers genannt. Wenn man aber den Ausdruck braucht: ein Körper ist schwerer, als ein anderer, so meint man nicht immer, sein absolutes Gewicht sei grösser, sondern man ergänzt dabei häufig in Gedanken: bei gleichem Volumen. So sagt man: Blei ist schwerer als Holz, Oel ist leichter als Wasser, und denkt sich dabei gleiche Volumen dieser Körper verglichen. Die absoluten Gewichte gleicher Volumen der Körper nennt man die specifischen Gewichte

der Körper. Das specifische Gewicht ist das absolute Gewicht für das Volumen = 1. Das specifische Gewicht des Wassers wird für die Angabe der specifischen Gewichte der starren Körper und Flüssigkeiten = 1 gesetzt; bei der Angabe der specifischen Gewichte der Gase setzt man das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffgases = 1. Das specifische Gewicht des Quecksilbers ist 13,5, heisst, in ein Gefäss, in welches 1 Gewichtstheil Wasser geht, gehen 13,5 Gewichtstheile Quecksilber. Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist 0,0691, heisst, ein Gefäss, in welches 10000 Gewichtstheile atmosphärische Luft gehen, fasst nur 691 Gewichtstheile Wasserstoffgas.

Es ist vorhin angeführt worden, dass starre Körper im Allgemeinen durch Temperaturerhöhung flüssig werden; es giebt indess noch ein anderes Mittel, um starre Körper zu verflüssigen, zu schmelzen. Flüssigkeiten sind im Stande, manche starre Körper zu schmelzen, oder wie man in diesem Falle sagt, aufzulösen. Wirft man Zucker in Wasser, so löst er sich, wirft man Sand in Wasser, so löst sich derselbe nicht. Wasser ist also ein Auflösungsmittel für Zucker, nicht aber für Sand. Die Menge einer Substanz, welche von einem Auflösungsmittel aufgelöst werden kann, ist für jede Temperatur eine genau bestimmte, und sie ist im Allgemeinen um so grösser, je höher die Temperatur. So lösen 100 Theile Wasser bei 18° C. 29 Theile Salpeter, bei 97° C. aber 236 Theile Salpeter auf. Macht man sich daher aus 100 Wasser eine Salpeterlösung bei 97° C., so werden sich, wenn man diese Lösung bis auf 18° C. erkalten lässt, 207 Theile Salpeter wieder abscheiden müssen, denn es können bei dieser Temperatur nur 29 Theile Salpeter gelöst bleiben. Die Ausscheidung erfolgt hierbei in Krystallen, das heisst in regelmässigen, von ebenen Flächen begränzten Gestalten, und dies ist unter den angegebenen Umständen meistentheils der Fall. Wenn sich ein Körper in einem Auflösungsmittel bei höherer Temperatur nicht in grösserer Menge, oder doch nur wenig mehr löst, als bei niederer Temperatur, so kann aus einer heiss bereiteten Auflösung beim Erkalten nichts oder nur wenig von dem Körper auskrystallisiren. Es giebt aber dann noch einen andern Weg, Krystalle zu erhalten. Lässt man die Auflösung in offenen Gefässen stehen, so verdampft nach und nach das Auflösungsmittel, und es scheiden sich in dem Maasse, als die Verdampfung vorschreitet, ebenfalls Krystalle aus. Auch durch Hitze, durch Schmelzen verflüssigte starre Körper krystallisiren häufig beim Erstarren, beim Festwerden; es wird davon bei dem Schwefel die Rede sein.

Körper von gleicher chemischer Constitution treten, wenn sie überhaupt krystallisiren können, in gleicher Krystallform auf. Man nennt dergleichen Körper isomorphe Körper. Die Kenntniss der Isomorphie ist in mehrfacher Beziehung von grosser Wichtigkeit, sie gestattet unter Anderen, aus der Krystallform Schlüsse zu machen auf die Constitution.

Die Krystallisation wird sehr häufig benutzt, um Körper rein dar-

zustellen. Hat man z. B. in einer Auflösung zwei Salze, von denen das eine weniger löslich ist, als das andere, also leichter krystallisirt, oder von denen das eine in weit grösserer Menge vorhanden ist, als das andere, so lässt sich durch Krystallisation eine Trennung bewerkstelligen. Diese Trennung ist aber nicht möglich, wenigstens nicht immer, wenn die beiden Salze isomorph sind, weil isomorphe Verbindungen in ein und denselben Krystall eingehen.

Wird ein Körper aus einer Auflösung unlöslich oder in unlöslicher Verbindung abgeschieden, so nennt man dies eine Fällung oder Praecipitation, Niederschlagung, und der ausgeschiedene Körper heisst der Niederschlag, das Praecipitat.

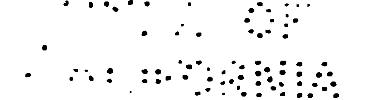
Specielle Chemie

der

einfachen Radikale.

Unorganische Chemie.





Specielle Chemie
der
nichtmetallischen Elemente.

Die folgenden dreizehn Elemente bilden die Classe der nichtmetallischen Elemente:

Sauerstoff
Wasserstoff
Stickstoff
Schwefel
Selen
Chlor
Brom
Jod
Fluor
Phosphor
Bor
Kiesel
Kohlenstoff.

Fünf dieser nichtmetallischen Elemente, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Fluor, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, ein einziges, nämlich das Brom, ist tropfbar flüssig, die übrigen sind starr. Von den sieben starren nichtmetallischen Elementen lassen sich Jod, Phosphor, Schwefel und Selen schmelzen und verdampfen; Kohlenstoff, Bor und Kiesel sind unschmelzbar und höchst feuerbeständig.

Im Allgemeinen sind die nichtmetallischen Elemente, durchsichtig oder doch durchscheinend, schlechte Leiter der Wärme und Nichtleiter der Elektricität.

Chlor, Fluor, Brom, Jod, Schwefel (Selen) und Sauerstoff bilden die Gegensätze zu den eigentlichen Metallen; man hat sie gemeinschaftlich Chloroide oder Oxygenoide genannt. Die übrigen nichtmetallischen Elemente zeigen keine so auffallende chemische Aehnlichkeit unter einander,

sie sind gemeinschaftlich Metalloide, das ist, metallähnliche Elemente genannt worden. Der Sauerstoff nimmt wegen seiner grossen allgemeinen Wichtigkeit zuerst unsere Aufmerksamkeit in Anspruch.

Sauerstoff.

Lat.: Oxygenium. — Zeichen: O. — Aequivalent: 8 (Aequivalent des Wasserstoffs = 1) oder 100. — Specif. Gewicht: 1,10563 (Atmosphärische Luft = 1) oder 1. — Aequivalentvolumen: 1.

Der Sauerstoff ist im freien Zustande ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, von allen anderen Gasen, mit einer Ausnahme, schon dadurch leicht zu unterscheiden, dass ein glimmender Holzspahn darin in Flamme ausbricht und brennende Körper darin weit lebhafter verbrennen als in atmosphärischer Luft.

Pristley erkannte im Jahre 1774 den Sauerstoff zuerst als einen eigenthümlichen Stoff, und ohngefähr ein Jahr später auch Scheele, ohne dass derselbe von Pristley's Untersuchungen Kenntniss hatte. Pristley nannte das Gas dephlogistisirte Luft, nach einer damals geltenden Ansicht von dem Verbrennungsprocesse; Scheele nannte es Feuerluft. Condorcet führte den Namen Lebensluft dafür ein, und Lavoisier gab dem Stoffe endlich, ums Jahr 1781, den Namen Oxygène, gebildet aus *οξύς*, sauer, und *γεννάω*, ich erzeuge, wegen seiner Eigenschaft mit mehreren anderen Elementen Säuren zu erzeugen. Dieser Name ist im Deutschen durch Sauerstoff wiedergegeben worden.

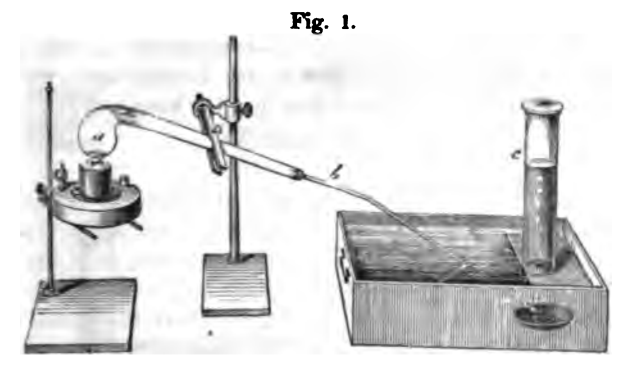
In der Natur kommt der Sauerstoff überall verbreitet und in ausserordentlicher Menge vor, aber nirgends isolirt, sondern stets entweder gemengt mit anderen Gasen oder in chemischer Verbindung mit anderen Elementen. Er macht einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft aus, welche ein Gemenge ist aus Sauerstoff, Stickstoff (einem ebenfalls gasförmigen Elemente) und geringeren Mengen einiger anderer gasförmiger Körper. Von diesen letzteren abgesehen, besteht die Luft ohngefähr aus $^1/_5$ Sauerstoffgas und $^4/_5$ Stickstoffgas, dem Volumen nach. Der Sauerstoff ist ferner ein Bestandtheil des Wassers; er ist in diesem chemisch verbunden mit dem Elemente Wasserstoff und kommt darin in sehr bedeutender Menge, nämlich zu $^8/_9$ vom Gewichte des Wassers, vor. Er macht ferner einen Bestandtheil der Gebirgsarten und Erden aus, aus denen die Erdrinde besteht, und findet sich endlich, mit sehr wenigen Ausnahmen, in den organischen Körpern, den Körpern, welche in den Pflanzen und in dem Organismus der Thiere gebildet werden.

Wir sind im Stande, aus der atmosphärischen Luft alle die Stoffe zu entfernen, welche neben dem Sauerstoff und Stickstoff darin vorkommen, wir können auch, mit grosser Leichtigkeit, den Sauerstoff selbst aus der Luft fortschaffen, so dass der Stickstoff zurückbleibt, aber wir haben kein Mittel, den Stickstoff zu beseitigen, so dass reines Sauerstoffgas zurück-

bliebe. Aus diesem Grunde lässt sich die atmosphärische Luft, welche mehr als eine Trillion Kilogramme Sauerstoff enthält, nicht direct zur Gewinnung von reinem Sauerstoff benutzen. Es giebt indess gewisse Verbindungen des Sauerstoffs, aus denen der Sauerstoff auf verschiedene Weise in Freiheit gesetzt werden kann, und diese sind es, aus denen wir den Sauerstoff abscheiden.

Pristley gewann Sauerstoffgas zuerst durch Erhitzen von rothem Präcipitat, einer Verbindung des Sauerstoffs mit dem bekannten Metall Quecksilber, welche dadurch in ihre Bestandtheile, metallisches Quecksilber und Sauerstoff, zerfällt. Um das Auftreten des Sauerstoffgases hierbei zu zeigen, bringe man einige Gramme der Verbindung — sie heisst jetzt Quecksilberoxyd — in das Glasgefäss *a*, Fig. 1, eine kleine

Fig. 1.



Retorte von hartem, schwer schmelzbarem Glase, befestige in dem Halse derselben, mit Hülfe eines durchbohrten Korkes *), das Glasrohr *b*, ein Gas-

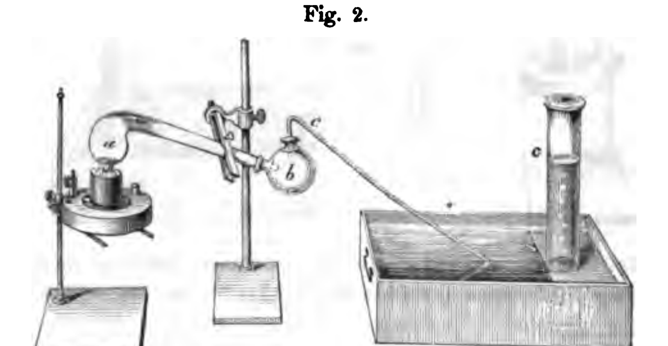
---

*) Durchbohrte Körke gehören zu den von den Chemikern am häufigsten gebrauchten Dingen. Früher durchbohrte man die Körke mit glühendem Draht, jetzt ist dies rohe Verfahren durch die Benutzung von runden Feilen, sogenannten Rattenschwänzen, und von besonderen Korkbohrern verdrängt worden. Um einen Kork mittelst einer Rundfeile zu durchbohren, durchsticht man ihn zuerst mit dem spitzen, nicht aufgehauenen Theile der Feile, dem Theile, welcher zur Befestigung der Feile in dem Hefte bestimmt ist, indem man dabei die Feile vorsichtig dreht. In die so entstandene Oeffnung schiebt man nun drehend und feilend den vorderen spitzen Theil der Feile ein, und rundet und erweitert damit die Oeffnung. In dem Maasse, als sich die Oeffnung vergrössert, ersetzt man die dünne Feile durch stärkere Feilen. Da die Feilen äusserst hart, also auch äusserst spröde sind, zum Durchbohren des Korkes aber eine so bedeutende Härte überflüssig ist, so kann man sie durch vorsichtiges Anwärmen weicher und weniger spröde, also haltbarer machen. Die von Mohr ersonnenen Korkbohrer bestehen aus hohlen Cylindern von Messingblech oder Weissblech, welche an der einen Seite geschärft sind, also hier eine runde Schneide haben. Man setzt die Schneide auf die zu durchbohrende Stelle des Korkes und dreht den Bohrer vorsichtig durch den Kork hindurch, der dabei am besten auf einer Pappscheibe aufsteht, damit die Schneide in diese eindringe, wenn sie aus dem Korke

leitungsrohr, und erhitze sie über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, während das Gasleitungsrohr unter die Brücke einer sogenannten pneumatischen Wanne hinabreicht, wie es die Abbildung zeigt. Die zuerst entweichenden Luftblasen sind atmosphärische Luft, welche durch die Wärme ausgedehnt wurde; bei anfangender Rothglühhitze beginnt die Zersetzung des Quecksilberoxyds (das beim Erhitzen dunkel, fast schwarz wird); es entweicht anfangs Sauerstoffgas gemengt mit atmosphärischer Luft, später reines Sauerstoffgas, welches man dann in einem, mit Wasser gefüllten, Glascylinder *c* auffängt. Das Quecksilber, welches sich gleichzeitig als Dampf verflüchtigt, verdichtet sich im Halse der Retorte und fliesst aus dem Glasrohre in eine kleine Schale von Porzellan ab, die man unter die Brücke der pneumatischen Wanne gestellt hat.

Verbindet man mit dem Halse der Retorte *a* die doppelt tubulirte Vorlage *b* und mit dieser dann das Gasleitungsrohr *c*, wie es Fig. 2 lehrt, so sammelt sich das Quecksilber in der Vorlage an, während das Sauerstoffgas, wie vorhin, aufgefangen werden kann.

Fig. 2.



Soll die Gewinnung des Sauerstoffgases auf angegebene Weise gelingen, so muss nothwendig die kleine Retorte *a*, wie oben gesagt, aus schwer schmelzbarem Glase bestehen. Ist dies nicht der Fall, so erweicht das Glas bei der Hitze, welche zur Zersetzung des Quecksilberoxyds erforderlich ist, und vermag dann nicht mehr das Oxyd, wegen dessen bedeutenden specifischen Gewichts, zu tragen. Die Retorte baucht sich unten aus und wird dann durch den geringen Druck des Gases aufgeblasen und durchlöchert. Ist man genöthigt den Versuch mit einer nicht hinreichend strengflüssigen Retorte anzustellen, so muss man den Boden der Retorte, so weit als derselbe mit dem Oxyd bedeckt ist, mit

---

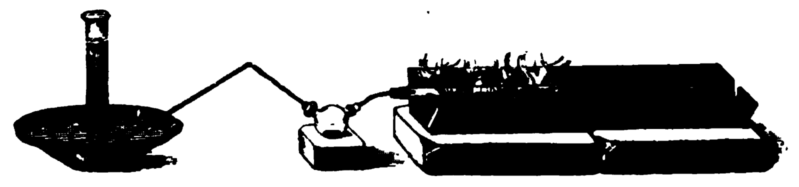
hervortritt. Wenn nöthig, hilft man dann noch mit einer Rundfeile nach. Die Korkbohrer sind jetzt allgemein bei denen zu haben, welche mit chemischen Utensilien handeln; zwölf Stück Cylinder von verschiedener Weite, in einander geschoben, bilden einen Satz. Die Schneide muss immer äusserst scharf erhalten werden; man schärft dieselbe aussen mit einer gewöhnlichen Feile, innen mit einer Rundfeile.

einem kleinen schalenförmig gebogenen Drahtnetze umgeben, das man entweder mit Draht an der Retorte befestigt oder auf einem Triangel von Draht ruhen lässt. Die Wärmeentziehung durch das Metall erschwert aber die Zersetzung.

Sehr zweckmässig lässt sich, bei der Gewinnung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd, anstatt der kleinen Retorte eine Glasröhre aus dem sehr strengflüssigen Glase anwenden, das für die Zwecke der Chemiker, namentlich zu Röhren, besonders angefertigt wird. Die, ohngefähr 8 Zoll lange, an dem einen Ende zugeschmolzene und etwa zur Hälfte mit Quecksilberoxyd gefüllte Röhre, liegt, wie es Fig. 3 zeigt, auf einem



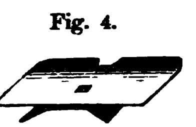
Fig. 3.



rinnenförmigen Blechstreifen, der auf einigen Trägern ruht, in einem Kasten von Eisenblech, aus dessen Boden, durch Herausschlagen von Streifen, ein Rost gebildet ist und der dadurch in einen chemischen Ofen verwandelt worden. Man umgiebt die Röhre nach und nach mit glühenden Kohlen; die Zersetzung des Oxyds beginnt dann bald, das auftretende Quecksilber sammelt sich theils vorn in der Röhre, theils in der Kugelvorlage an, das Sauerstoffgas tritt durch das Gasleitungsrohr in die pneumatische Wanne.

Die in Figur 1 und 2 abgebildete pneumatische Wanne ist von Blech, innen und aussen lackirt, um sie vor dem Rosten zu schützen. Der Theil derselben, auf den die Gefässe gestellt werden, welche man mit dem Gase füllen will, die sogenannte Brücke, liegt etwa einen Zoll vom oberen Rande, in einem angelötheten Falze oder auch nur auf einem angelötheten schmalen Blechstreifen. Die Oeffnung in der Brücke erweitert sich gleichsam unterwärts durch einen angelötheten, ganz flachen, vierseitigen oder runden Trichter von Blech, wie es die nebenstehende Figur 4 zeigt. Dadurch wird erreicht, dass alle Gasblasen, welche unter der Brücke aus dem Gasleitungsrohre hervortreten, in die Oeffnung und den darüber gestellten Cylinder gelangen.

Fig. 4.



Bei dem in Fig. 3 abgebildeten Apparate ist eine gewöhnliche irdene Schale als pneumatische Wanne benutzt, um zu zeigen, wie man auf verschiedene Weise denselben Zweck erreichen kann. Auf dem flachen Boden der Schale liegt, als Brücke, die nebenstehend in Fig. 5 besonders abgebildete, mit einem Einschnitte versehene Holzscheibe, welche man, um sie in dem Wasser untersinken zu machen, durch eingegossenes

Fig. 5.

Blei beschwert hat. Man lässt, wie es Fig. 3 zeigt, das Gasleitungsrohr in den Einschnitt der Scheibe treten und stellt den Cylinder darüber. Anstatt der Holzscheibe kann auch sehr zweckmässig ein abgestumpfter, unten offener, hohler Kegel von Steinzeug, wie ihn Fig. 6 zeigt, zur Brücke angewandt werden. Der Kegel hat oben eine Oeffnung, über welche die mit Gas zu füllenden Gefässe zu stehen kommen, und an der Seite einen Ausschnitt zum Eintreten des Gasleitungsrohrs. Ein solcher hohler Kegel stellt gleichsam den Trichter der oben beschriebenen Wanne dar. Flache, runde Schalen aus Steinzeug, von ohngefähr 5 Zoll Tiefe, mit solchem darin stehenden, etwa $2^1/_2$ Zoll hohen Kegel sind äusserst bequeme pneumatische Wannen und in England sehr allgemein in Gebrauch *).

Fig. 6.

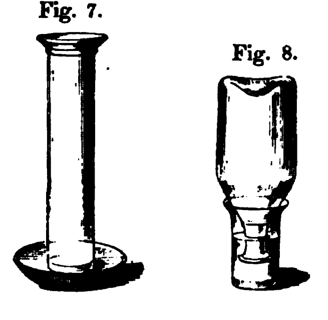
*) Ueber das Auffangen der Gase mit Hülfe der pneumatischen Wannen mag das Folgende gesagt werden. Gestattet es die Grösse der Wanne, so kann man die zum Auffangen der Gase bestimmten Glascylinder oder Glasglocken in der Wanne selbst mit Wasser füllen, indem man sie schräg untertaucht, so dass die Luft daraus entweicht. Dann schiebt man dieselben perpendiculär, mit der Oeffnung unter Wasser, auf die Brücke, über welcher das Wasser etwa einen halben Zoll hoch stehen muss. Ist es nicht möglich, in dieser Weise zu verfahren, so giesst man den Cylinder, dessen Rand matt abgeschliffen, auch wohl mit etwas Talg bestrichen ist, ganz voll Wasser, schiebt eine, ebenfalls matt geschliffene Glasplatte über die Oeffnung, so dass keine Luftblase zurückbleibt, kehrt ihn um, indem man die Glasplatte mit den Fingern andrückt, bringt die Mündung desselben unter das Wasser der Wanne, zieht die Glasplatte weg und schiebt ihn auf die Brücke. Der Luftdruck hindert, wie wohl kaum gesagt zu werden braucht, das Ausfliessen des Wassers, und das eintretende Gas verdrängt dann das Wasser. Flaschen, überhaupt Gefässe mit enger Mündung, welche zum Auffangen der Gase dienen sollen, füllt man ebenfalls ausserhalb der Wanne mit Wasser, da sie in der Wanne sehr viel Wasser verdrängen; dann verschliesst man ihre Mündung, je nach deren Grösse, mit dem Finger oder mit der flachen Hand und bringt sie umgekehrt in die Wanne und auf die Brücke. Soll ein auf der Brücke einer pneumatischen Wanne gefüllter Cylinder (oder eine Glasglocke) aus der Wanne herausgenommen werden, um mit seinem Inhalt zu experimentiren, so zieht man ihn von der Brücke in das tiefere Wasser, verschliesst die Mündung durch eine Glasplatte, hebt ihn, diese andrückend, heraus, und stellt ihn aufrecht. Zieht man dann die Platte weg, so kann man mittelst eines, auf einen gebogenen Draht gesteckten und angezündeten Stückes Wachsstock, das man in den Cylinder einsenkt, erkennen, ob das Gas brennbar ist, oder das Verbrennen lebhafter unterhält, oder ob es die Flamme zum Erlöschen bringt. Sind der Rand des Cylinders und die Glasplatte sorgfältig abgeschliffen, und hat man namentlich den ersteren oder die letztere mit etwas Talg bestrichen, so lässt sich das Gas auch für einige Zeit in dem aufrechtstehenden Cylinder aufbewahren, wenn man die Platte mit einem Gewichte beschwert. Besser ist es aber für den Fall, dass das Gas nicht bald verbraucht werden soll, die Mündung des Cylinders in der Wanne nicht mit einer Glasplatte zu bedecken, sondern eine Untertasse oder ein ähnliches flach vertieftes Gefäss unter dem Wasser an die Mündung anzudrücken und ihn so mit dieser perpendicular herauszuheben. Das in der Tasse zurückbleibende Wasser schliesst

Das Zerfallen des Quecksilberoxyds in Quecksilber und Sauerstoff beim Erhitzen ist ein Beispiel von einer durch Wärme herbeigeführten Trennung einer chemischen Verbindung. Die chemische Anziehung, die Verwandtschaft zwischen Quecksilber und Sauerstoff, wird in der hohen Temperatur aufgehoben, wahrscheinlich übertroffen von dem Bestreben des Sauerstoffs und Quecksilbers sich in Gas zu verwandeln.

Die Zerlegung des Quecksilberoxyds durch Erhitzen lässt sich leicht auf eine Weise bewerkstelligen, welche es möglich macht, genau die Gewichtsmenge des Quecksilbers zu ermitteln, welche aus einem bestimmten Gewichte des Oxyds erhalten wird. Der Apparat, in welchem die Zersetzung vorgenommen wird, muss dann so eingerichtet sein, dass er gestattet, alles Quecksilber aufzusammeln und alsdann zu wägen. Man macht in diesem Falle eine Analyse des Quecksilberoxyds, das heisst, man ermittelt, in welchem Gewichtsverhältnisse Quecksilber und Sauerstoff im Quecksilberoxyd vereinigt sind. Erdmann und Marchand erhielten in einem Apparate, der dem in Fig. 3 abgebildeten ähnlich war, durchschnittlich aus 74,036 Grammen Quecksilberoxyd: 68,538 Grm. Quecksilber (Journ. für prakt. Chemie Bd. 31. S. 392), wonach das Oxyd in 100 besteht aus: 92,596 Quecksilber und 7,404 Sauerstoff (74,036 : 68,538 = 100 : 92,596).

---

die Mündung ab, wie es Fig. 7 zeigt. Will man dann später mit dem Inhalte des Cylinders experimentiren, so bringt man seine Mündung mit der Tasse unter Wasser, zieht die Tasse weg und bedeckt nunmehr die Mündung mit einer Glasplatte, wie es vorhin gesagt worden. Flaschen oder überhaupt Gefässe mit enger Mündung, welche mit Gas in der pneumatischen Wanne gefüllt worden sind, bringt man auf ähnliche Weise aus der Wanne, wie man sie hineingebracht hat, wenn man ihren Inhalt sogleich zu Versuchen benutzen will. Soll aber das Gas in denselben aufbewahrt werden, so operirt man, wie in dem gleichen Falle mit den Cylindern operirt wird, nur dass man, anstatt der Untertasse, ein tieferes Gefäss nimmt, um die Mündung abzusperren, wie es Fig. 8 zeigt. Man kann dann auch für diesen Fall die Mündung unter Wasser mit einem zuvor aufgepassten Korke schliessen und die Gefässe umgekehrt hinstellen.


Fig. 7. Fig. 8.

Soll ein Gas aus einem Gefässe in ein anderes gebracht werden, so stellt man das für das Gas bestimmte Gefäss, mit Wasser gefüllt, auf die Brücke der pneumatischen Wanne, bringt dann die Mündung des Gefässes, worin sich das zu transportirende Gas befindet, unter das Wasser der Wanne, und lässt nun, indem man das Gefäss allmälig mehr und mehr neigt, das Gas unter dem Trichter der Brücke hervortreten. Es gelangt so, durch die Oeffnung der Brücke hindurch, in das darüber stehende Gefäss. Wie leicht zu erkennen, muss die Wanne für diese Operation eine der Grösse des zu entleerenden Gefässes entsprechende Tiefe haben.

Wir haben allen Grund, anzunehmen, dass in dem Quecksilberoxyd 1 Aeq. Quecksilber mit 1 Aeq. Sauerstoff verbunden sei. Das Aequivalent des Sauerstoffs wiegt 8, wenn das Aequivalent des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird; das Aequivalent des Quecksilbers lässt sich nun natürlich durch eine einfache Proportion aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung des Quecksilberoxyds berechnen. Mit 7,404 Sauerstoff sind in dem Oxyde 92,596 Quecksilber verbunden, mit 8 Sauerstoff, das ist, mit 1 Aeq. Sauerstoff, also 100,004 Theile (7,404 : 92,596 = 8 : 100,004). Das Aequivalent des Quecksilbers wiegt daher, nach den Versuchen von Erdmann und Marchand, 100,004, wofür man die Zahl 100 setzt. Lässt man das Aequivalent des Sauerstoffs als Einheit gelten, und setzt man es = 100, so wird das Aequivalent des Quecksilbers 1250, denn man hat dann 7,404 : 92,596 = 100 : 1250. Das Aequivalent des Quecksilbers wiegt also genau 100 Mal so viel, wie das Aequivalent des Wasserstoffs, und 12½ Mal so viel, wie das Aequivalent des Sauerstoffs. 1 Aeq. Quecksilber wird mit Hg, 1 Aeq. Sauerstoff mit O bezeichnet, das Quecksilberoxyd ist also HgO. Die atomistische Theorie setzt an die Stelle des Wortes „Aequivalent" das Wort: Atom; das Quecksilberoxyd besteht nach dieser aus 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Sauerstoff, und beim Erhitzen desselben trennen sich die Atome des Quecksilbers von den Atomen des Sauerstoffs, beide Elemente müssen daher im freien Zustande auftreten, und zwar in dem Gewichtsverhältnisse von 8 Sauerstoff und 100 Quecksilber:

(Hg)(O) giebt (Hg) und (O) oder HgO giebt Hg und O.

Ausser der rothen Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff giebt es noch eine schwarze Verbindung beider Elemente. Diese zerfällt, beim Erhitzen auf angegebene Weise, wie die rothe Verbindung, in Quecksilber und Sauerstoff, aber sie giebt auf dieselbe Menge Quecksilber genau nur halb so viel Sauerstoff, als die rothe Verbindung oder, was dasselbe ist, auf dieselbe Menge Sauerstoff genau doppelt so viel Quecksilber, als diese. Sie enthält daher auf 2 Aeq. Quecksilber nur 1 Aeq. Sauerstoff, und die Formel für dieselbe ist: Hg_2O.

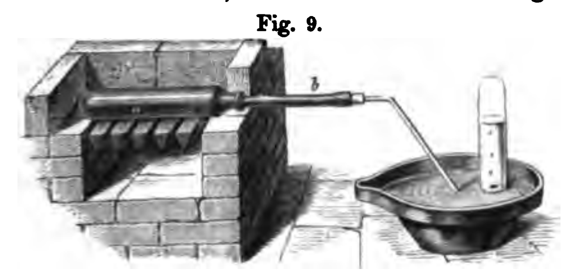
Die beiden Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff gleichen ihren Bestandtheilen in keiner Weise, und sie bestätigen daher, dass chemische Verbindungen ganz andere Eigenschaften besitzen, als die Bestandtheile, durch deren Vereinigung sie entstanden sind. Dadurch unterscheiden sich gerade die chemischen Verbindungen von Gemischen oder Gemengen, in denen sich die Eigenschaften der Bestandtheile mehr oder weniger unverändert wieder finden.

Weil das Quecksilberoxyd eine theure Substanz ist und nur wenig Sauerstoff enthält (7½ Procent), so benutzt man es nicht, wenn man grössere Mengen von Sauerstoffgas gewinnen will. Die Natur bietet eine reichliche Quelle von Sauerstoff in einem eisengrauen, krystallinischen

Minerale dar, das sich vorzüglich am Harze und in Thüringen findet und unter dem Namen Braunstein, für verschiedene Verwendungen in der Technik, in den Handel gebracht wird. Der Braunstein ist eine Verbindung des Sauerstoffs mit dem Metalle Mangan; er entlässt bei Glühhitze nicht allen Sauerstoff, sondern nur ein Drittheil desselben, indem eine Verbindung des Metalles mit einer geringeren Menge Sauerstoff zurückbleibt, welche die stärkste Hitze ertragen kann, ohne dass sie Sauerstoff abgiebt.

Das Auftreten von Sauerstoffgas beim Erhitzen des Braunsteins kann recht wohl mit dem in Fig. 3 abgebildeten Apparate gezeigt werden; zur Darstellung der grösseren Mengen von Sauerstoffgas, für welche der Braunstein immer benutzt wird, wendet man aber den in Fig. 9 abgebilde-

Fig. 9.



ten Apparat an. In den Hals einer schmiedeeisernen Flasche *a* (man kann eine von den Flaschen nehmen, in denen das Quecksilber versandt wird) wird ein Stück eines Flintenlaufes *b* durch Einschleifen passend gemacht. Man füllt die Flasche bis über die Hälfte mit dem sehr grob gepulverten Braunstein, legt sie zwischen Ziegelsteine über einen Rost oder in einen gut ziehenden Ofen, steckt den Flintenlauf ein und befestigt ihn durch einen Kitt aus Lehm. Beim Erhitzen der Flasche entweichen zuerst Wasserdampf und ein Gas, welches eine Flamme auslöscht (Kohlensäure). Diese rühren davon her, dass der Braunstein des Handels meistens Wasser, Kohlensäure-Salze, auch wohl organische Substanz enthält. Man lässt das Gas in die Luft entweichen, so lange bis ein an die Oeffnung des Flintenlaufes gehaltener glimmender Holzspahn sich entzündet und mit verstärktem Glanze brennt. Alsdann befestigt man, mittelst eines durchbohrten Korkes, in der Oeffnung des Flintenlaufes ein dünnes, biegsames, bleiernes Gasleitungsrohr, ein Rohr von Gutta Percha oder aber ein Glasrohr und fängt das Gas nun in Glasflaschen, Cylindern u. s. w. mit Hülfe der pneumatischen Wanne auf. Es ist rathsam, in das Wasser der pneumatischen Wanne etwas zu Brei gelöschten Kalk oder etwas Kalilauge zu geben, von denen die geringe Menge Kohlensäuregas weggenommen wird, die sich etwa noch bei dem Sauerstoffgase befindet. Sobald die Gasentwicklung aufhört, muss der Kork sogleich gelüftet oder die Wanne entfernt werden, damit das Wasser nicht in die glühende Flasche zurücktrete; eine Vorsichtsmaassregel, die im Allgemeinen bei Gasentwicklungen zu befolgen ist.

Um die Zerlegung zu erklären, welche beim Erhitzen des Braunsteins stattfindet, ist es nothwendig, zu erwähnen, dass das Metall Mangan sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, nämlich 27,5 Gewichtstheile (1 Aeq.) Mangan mit 8 und 16 Gewichtstheilen (mit 1 und 2 Aeq.) Sauerstoff, und 55 Gewichtstheile (2 Aeq.) Mangan mit 24 Gewichtstheilen (3 Aeq.) Sauerstoff und noch in einigen anderen Verhältnissen, welche hier anzuführen unnöthig ist. Die genannten Verbindungen heissen:

Manganoxydul . . . . MnO.
Manganoxyd . . . . Mn_2O_3.
Mangansuperoxyd (Braunstein) . . . . MnO_2.

Das letzte Oxyd, das Superoxyd, der Braunstein, entlässt nun, wie schon oben gesagt, auch beim stärksten Erhitzen, nicht mehr als ein Drittheil seines Sauerstoffs, indem es sich in eine Verbindung von den zwei ersten Oxyden, das ist in Manganoxyduloxyd, verwandelt: 3 Aeq. Superoxd (130,5 Gewichtstheile) verlieren 2 Aeq. Sauerstoff (16 Gewichtstheile) und lassen eine Verbindung von 1 Aeq. Oxydul und 1 Aeq. Oxyd zurück, wie es im Folgenden ausgedrückt ist:

$3\,MnO_2$ geben MnO, Mn_2O_3 und $2\,O$.

100 Gewichtstheile Braunstein geben 12,2 Gewichtstheile Sauerstoff, 3 Pfund Braunstein ($1^1/_2$ Kilogramme) liefern ohngefähr 4 Kubikfuss Sauerstoffgas. Man muss zur Gewinnung des Sauerstoffgases aus Braunstein stets die beste Sorte des Braunsteins nehmen; die schlechteren Sorten des Handels bestehen aus sauerstoffärmeren Verbindungen des Mangans, und liefern deshalb nur wenig Sauerstoff. Man erkennt die beste Sorte an der eisengrauen Farbe und strahlig krystallinischen Beschaffenheit, so wie daran, dass sie, fein zerrieben, ein graphitfarbenes (bleistiftfarbenes), durchaus nicht ins Bräunliche sich ziehendes Pulver giebt.

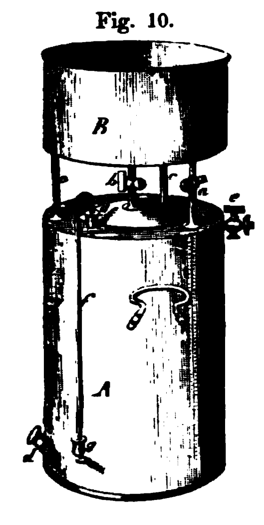
Die Zerlegung des Braunsteins in angegebener Weise, beim Erhitzen, lehrt, dass in demselben der Sauerstoff nicht sämmtlich mit gleicher Festigkeit an das Metall Mangan gebunden ist, denn wäre dies der Fall, so würde er entweder völlig beim Erhitzen weggehen, wie bei dem Queeksilberoxyd, oder ganz zurückgehalten werden. Der Braunstein steht in dieser Beziehung keineswegs allein da, es ist vielmehr eine ziemlich allgemein geltende Regel, dass es in einer Verbindungsreihe zweier Körper stets eine Verbindung giebt, in welcher die Bestandtheile mit der grössten Kraft zusammengehalten werden, während die anderen Verbindungen der Reihe, welche mehr von dem einen oder anderen Bestandtheile enthalten, dies Mehr leichter entlassen. Sehr oft ist die aus je einem und einem Aequivalente bestehende Verbindung die beständigste.

Grössere Quantitäten von Sauerstoffgas, überhaupt von Gasen sammelt man in sogenannten Gasbehältern auf, von denen der von Pepys ersonnene sich als äusserst zweckmässig und bequem empfiehlt.

Dieser Gasbehälter, welcher von Kupferblech oder von Zinkblech

angefertigt, und dann gewöhnlich lackirt wird, besteht aus dem untern cylindrischen Theile *A*, Fig. 10, und dem obern gleichfalls cylindrischen Theile *B*, welcher etwa nur ein Drittheil so hoch als der untere Theil und oben offen ist. Durch die mit Hähnen versehenen Röhren *a* und *b*, welche zugleich als Stützen dienen, kann *A*, der eigentliche Behälter für das Gas, mit *B*, dem Wasserbehälter, in Verbindung gesetzt werden. Das Rohr *a* reicht bis fast auf den Boden von *A* herab, wie es die punktirte Linie zeigt, das Rohr *b* aber darf nicht im Mindesten in *A* hineinragen. *cc* sind noch zwei Stützen für *B*. An *A* befindet sich, dicht über dem Boden, das kurze, nach oben gebogene Ansatzrohr *d*, welches im Innern ein Schraubengewinde hat und durch eine Schraube mit Lederscheibe luftdicht verschlossen werden kann, und oben das mit einem Hahne und einem Schraubengewinde versehene Ansatzrohr *e*. Das starke Glasrohr *f*, ein sogenannter Index, ist, mittelst durchbohrter Körke und darüber fassender Schrauben, luftdicht in die röhrenförmigen Ansätze *g g* befestigt. Soll der Gasbehälter in Gebrauch gezogen werden, so öffnet man die Hähne *a*, *b* und *e*, und giesst so lange Wasser in *B*, bis dasselbe aus der Röhre *e* abzulaufen anfängt. Hierauf verschliesst man die Röhre *e*; die noch in *A* befindliche Luft entweicht dann, bei fernerem Eingiessen von Wasser, durch die Röhre *b*. Um das Entweichen der letzten Antheile Luft möglich zu machen, darf, wie erwähnt, *b* nicht im Mindesten in *A* hineintreten, und um das Entweichen der Luft zu erleichtern, ist der obere Theil von *A*, unter *b*, etwas gewölbt, wie es die Abbildung zeigt.

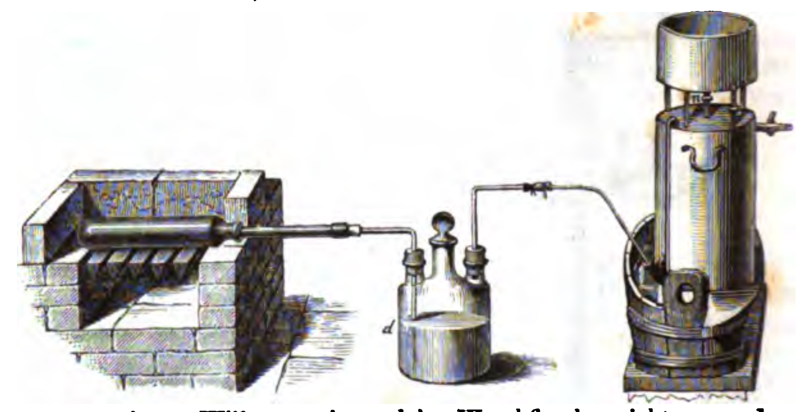
Fig. 10.



Hat man nun *A* auf beschriebene Weise vollständig mit Wasser gefüllt und die Hähne *a* und *b* an den Verbindungsröhren geschlossen, so ist der Gasbehälter zur Aufnahme von Gas geeignet. Man stellt denselben, wie es die Fig. 11 (s. f. S.) zeigt, über eine Wanne und entfernt von *d* die Schraube. Wenn die Hähne gehörig schliessen und das Glasrohr luftdicht befestigt ist, so kann kein Wasser ausfliessen, weil keine Luft in den Behälter dringen kann. In dem Maasse aber, als durch das Gasleitungsrohr Gas eintritt, fliesst neben dem Rohre Wasser aus. Man füllt den Gasbehälter nur so weit mit Gas, dass die untere Oeffnung von *d* sich noch unter Wasser befindet. Das Glasrohr, der Index, zeigt den Stand des Wassers an. Nach der Füllung wird die Oeffnung *d* mittelst der Schraube ganz dicht geschlossen. Zweckmässige Dimensionen für den untern Cylinder sind 16 Zoll Höhe und 11 Zoll Durchmesser. Derselbe fasst dann ohngefähr 1200 Cubik-Zoll Gas. Die Flasche *d* ist eine sogenannte Waschflasche, welche Kalkmilch enthält;

indem das Sauerstoffgas durch diese hindurch geht, giebt es die etwa dabei befindliche Kohlensäure ab, wird es also gereinigt, oder, wie man

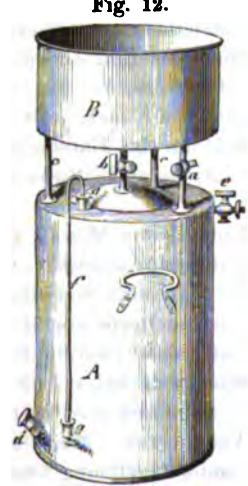
Fig. 11.



sagt, gewaschen. Will man eine solche Waschflasche nicht anwenden, so vermischt man das Wasser des Gasbehälters mit etwas Kalkmilch oder mit etwas Kalilauge (siehe oben).

Das in einem solchen Gasbehälter befindliche Gas kann auf die manchfaltigste Weise verbraucht werden. Der obere Theil *B* (Fig. 12) stellt, mit Wasser gefüllt, eine pneumatische Wanne dar. Um darin eine Flasche oder einen Cylinder mit Gas zu füllen, bringt man dieselben, mit Wasser gefüllt, über die Röhre *b*, öffnet den Hahn der Röhre *a* ganz, und darauf den Hahn der Röhre *b*, über welcher das Gefäss steht, so weit, dass das von dem einfliesenden Wasser verdrängte Gas mit mässiger Geschwindigkeit hervortritt. Ist der Cylinder oder die Glocke mit Gas gefüllt, so werden die Hähne wieder geschlossen. An das Seitenrohr *e* des Gasbehälters kann man mittelst eines angeschraubten Ansatzrohres und eines Kautschuckröhrchens ein Gasleitungsrohr befestigen und durch dieses das Gas unter die Brücke der pneumatischen Wanne zur Füllung von Glocken, Cylindern u. s. w. leiten. Aus derselben Oeffnung *e* kann man ferner durch ein langes, spitz zulaufendes, Ansatzrohr das Gas ausströmen lassen, um es entweder in eine Flamme zu leiten oder selbst anzuzünden, wenn es brennbar ist. Aus derselben Oeffnung und einem passenden Ansatzrohre kann man endlich auch Thierblasen mit dem Gase des Behälters füllen. Es ist zweckmässig, ich möchte sagen nothwendig, für die brennbaren Gase ei-

Fig. 12.



nen besondern Gasbehälter anzuwenden, damit nicht durch Zusammentreffen von diesen mit Sauerstoff explodirende Gasgemenge entstehen.

Sauerstoff kann aus Braunstein auch noch auf einem ganz andern Wege als durch Glühen, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure abgeschieden werden. Man übergiesst den grob gepulverten Braunstein in einem Kolben *a*, Fig. 13, (oder in einer Retorte) mit concentrirter Schwefelsäure, sogenannter englischer Schwefelsäure des Handels, und erhitzt den Kolben durch eine Spirituslampe oder, wenn er grösser, durch ein Kohlenbecken. Der Kolben wird dabei in eine Schale aus Eisenblech oder Kupferblech, welche Sand enthält (in ein Sandbad) oder auf ein schalenförmig gebogenes Drahtgewebe gestellt. Mittelst eines Gasleitungsrohres *), welches in dem Halse des Kolbens (oder der Retorte) befestigt ist, leitet man das Gas in die pneumatische Wanne, wie es die Abbildung zeigt, oder, wenn man mit grösseren Mengen von Materialien operirt, in den Gasbehälter. Auch hier setzt man dem Wasser der pneumatischen Wanne oder des Gasbehälters etwas Kalkwasser oder Kalkmilch zu, um das etwa mit auftretende Kohlensäuregas zu beseitigen.

Fig. 13.



Das Auftreten des Sauerstoffs beim Erhitzen des Braunsteins mit Schwefelsäure wird durch folgende Betrachtungen klar werden. Die Schwefelsäure, wie es schon ihr Name sagt, gehört zu der grossen Gruppe von Sauerstoff-Verbindungen, welche man Sauerstoffsäuren nennt.

---

*) Man biegt Glasröhren, nachdem man sie, unter stetem Umdrehen, über der Flamme der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge an der betreffenden Stelle bis zum Erweichen des Glases erhitzt hat. Benutzt man zum Erhitzen eine einfache Spirituslampe, so ist die erweichte Stelle kleiner und es entsteht deshalb beim Biegen ein sehr scharfes Knie, an dessen innerer Seite das Glas zusummengepresst, an dessen äusserer Seit es ausgezogen, verdünnt ist. Abgesehen davon, dass eine so gebogene Röhre sehr schlecht aussieht, gefährdet die ungleiche Stärke des Glases die Haltbarkeit derselben. Um Röhren zu theilen, macht man an der Stelle, wo die Theilung erfolgen soll, mit einer benetzten, scharfen, dreieckigen Feile einen Strich, dann fasst man die Röhre so mit beiden Händen, dass die Daumen derselben, der Länge nach anliegend, hinter dem Striche zusammenstossen, die übrigen Finger die Röhre umfassen, und bricht, indem man zugleich etwas zieht.

Die Sauerstoffsäuren haben eine grosse Neigung, sich mit den Sauerstoffbasen zu verbinden, welche eine andere Gruppe von Sauerstoff-Verbindungen bilden, die in ihren Eigenschaften gerade den Gegensatz zu den Säuren darstellen. Aus der Vereinigung einer Sauerstoffsäure und Sauerstoffbase entsteht ein Sauerstoff-Salz. (Siehe unten.) Der Braunstein: MnO_2 (Mangansuperoxyd) ist keine Base, er ist, wie man sagt, ein indifferenter Körper, die Schwefelsäure kann sich daher mit ihm nicht verbinden; entlässt derselbe aber die Hälfte Sauerstoff, so entsteht MnO (Manganoxydul), welche Verbindung eine sehr starke Base ist, mit der sich also die Schwefelsäure zu einem Salze, zu schwefelsaurem Manganoxydul, verbinden kann. Das Bestreben der Schwefelsäure, sich mit einer Base zu vereinigen, veranlasst nun die Zersetzung des Braunsteins, veranlasst, dass die Hälfte Sauerstoff daraus weggeht und eine Base entsteht, mit welcher sich dann die Schwefelsäure verbindet und als Salz zurückbleibt. Durch Zeichen lässt sich auch hier wieder der Zersetzungsprocess anschaulich machen:

$$\underset{\text{Braunstein}}{MnO_2} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_3} \quad \text{geben:} \quad \underset{\text{schwefelsaures Manganoxydul}}{MnO, SO_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Sauerstoff.}}{O.}$$

Während man also durch Glühen des Braunsteins nur ein Drittheil seines Sauerstoffs erhält, gewinnt man durch Einwirkung von Schwefelsäure die Hälfte desselben, aus 100 Gewichtstheilen Braunstein 18,3 Gewichtstheile Sauerstoff, aus einem Pfund Braunstein ohngefähr zwei Kubikfuss Sauerstoffgas.

Auf ganz ähnliche Weise wie aus Braunstein kann man Sauerstoff aus einem im Handel vorkommenden Salze, dem rothen chromsauren Kali, durch Schwefelsäure abscheiden. Man erhitzt in dem Fig. 13 abgebildeten Apparate 3 Thle. zerriebenen Salzes mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wodurch Sauerstoffgas in einem stetigen, leicht zu regulirenden Strome entwickelt wird, indem schwefelsaures Kali und schwefelsaures Chromoxyd zurückbleiben (Balmain, Journ. für prakt. Chem. Bd. 28, S. 171).

$$KaO, Cr_2O_6 \text{ und } 4\,SO_3 \text{ geben: } KaO, SO_3 + Cr_2O_3, 3\,SO_3 \text{ und } O_3.$$

Auch hier giebt die Neigung der Schwefelsäure, sich mit einer Base zu vereinigen, Veranlassung, dass aus der Chromsäure die Hälfte Sauerstoff weggeht und eine basische Verbindung, das Chromoxyd, zurückbleibt. Bei vollständiger Zersetzung erhält man ohngefähr 16 Proc. vom Gewichte des chromsauren Kalis an Sauerstoff, von einem Pfunde des Salzes ohngefähr $1\frac{3}{4}$ Cubikfuss Gas, von einer Unze (2 Loth) ohngefähr 200 Cubikzoll.

Weit häufiger, als aus allen den im Vorhergehenden genannten Substanzen, gewinnt man jetzt in den chemischen Laboratorien das Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali, einem Salze, welches von den chemischen Fabriken für verschiedene Verwendungen dargestellt wird. Das Salz entlässt die sehr bedeutende Menge Sauerstoff, welche darin enthalten

ist, bei mässig starkem Erhitzen; es liefert das Gas äusserst rein und es steht so niedrig im Preise, dass es selbst zur Darstellung grösserer Mengen des Gases benutzt werden kann.

Man bringt das Salz in einen kleinen Kolben oder in eine kleine Retorte *a* (Fig. 14), welche mit einem Gasleitungsrohre versehen ist

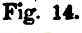
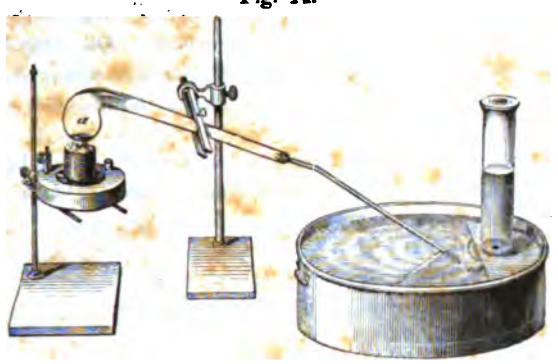


Fig. 14.



und erhitzt es über der Spirituslampe. Es schmilzt, und fängt dann an Sauerstoffgas auszugeben. In einer Periode der Zersetzung wird die Gasentwickelung so heftig, dass die Gefässe zerspringen können, wenn das Gasleitungsrohr sehr eng ist und wenn die Hitze nicht gemässigt wird. Anfangs bildet das geschmolzene Salz eine dünnflüssige Flüssigkeit, später aber wird diese zähe und schäumt stark auf. Man darf aus diesem Grunde die kleine Retorte oder den kleinen Kolben höchstens zur Hälfte mit dem Salze füllen. Ist die Erhitzung stark genug und ist sie lange genug fortgesetzt worden, so verliert das chlorsaure Kali allen Sauerstoff, welchen es enthält; es lässt ein weisses Salz, das Chlorkalium, zurück.

100 chlorsaures Kali enthalten:

61,5 Chlorsäure . . .	28,9 Chlor	
	32,6 Sauerstoff	39,1 Sauerstoff.
38,5 Kali	6,5 Sauerstoff	
	32,0 Kalium	

Das Salz giebt daher beim Erhitzen 39,1 Proc. Sauerstoff und es bleibt:

28,9 Chlor	60,9 Chlorkalium.
32,0 Kalium	

In Zeichen lässt sich die Zersetzung des Salzes wie folgt veranschaulichen:

$$KaO, ClO_5 \quad \text{giebt:} \quad KaCl \quad \text{und} \quad 6\,O$$

1 Aeq. chlorsaures Kali — 1 Aeq. Chlorkalium — 6 Aeq. Sauerstoff.

Eine Unze chlorsaures Kali liefert ohngefähr 450 C. Z. Gas. Die Zersetzung des chlorsauren Kalis auf angegebene Weise ist wieder ein Beispiel von einer durch Temperaturerhöhung bewirkten Zersetzung einer

chemischen Verbindung (Seite 7). Auf eine noch nicht zu erklärende Weise wird die Zersetzung des Salzes sehr befördert, wenn man dasselbe mit etwas gepulvertem Braunstein oder mit Kupferoxyd mengt. Das Gemenge giebt dann schon bei geringer Erhitzung einen lebhaften Strom Sauerstoffgas aus; es fängt hierauf an einer Stelle an zu glühen, und dies Glühen verbreitet sich so rasch durch die ganze Masse, dass die Zersetzung in wenigen Minuten beendet ist. Weite Gasleitungsröhren sind deshalb bei dem Versuche durchaus nothwendig. Die Oxyde selbst erleiden keine Veränderung. Man nennt Wirkungen dieser Art: Contactwirkungen, und schreibt sie einer besonderen Kraft, der katalytischen Kraft zu.

Es ist oben Seite 11 der Gasbehälter von Pepys abgebildet und beschrieben und als sehr bequem empfohlen worden. Der in Fig. 15 ab-

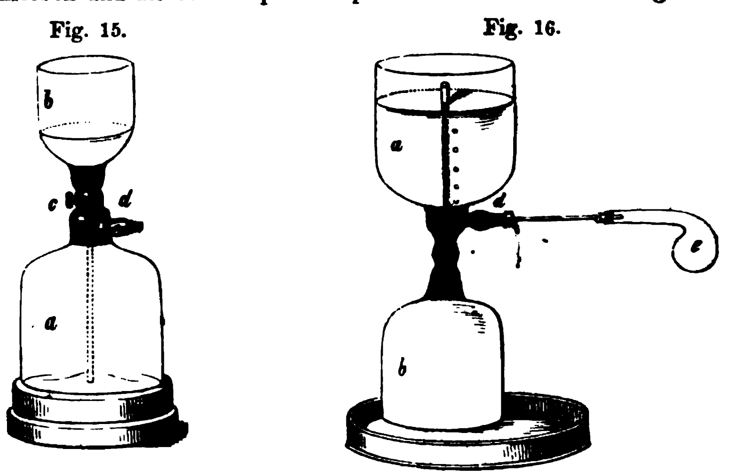


Fig. 15. Fig. 16.

gebildete Gasbehälter, welcher früher sehr allgemein in Gebrauch war, findet sich ebenfalls noch häufig in den Laboratorien in Anwendung. Zwei Gefässe *a* und *b*, von denen das untere von Glas ist, das obere, oben offene, aber sowohl von Glas als auch von lackirtem Blech sein kann, stehen durch eine messingene Fassung und einen Hahn *c* mit einander auf gezeichnete Weise in Verbindung. An der messingenen Fassung des unteren Gefässes *a* befindet sich seitwärts ein Ansatz mit einem Hahne *d*. Um diesen Gasbehälter zur Aufnahme von Gas vorzubereiten, öffnet man die beiden Hähne *c* und *d*, füllt das untere Gefäss durch das obere mit Wasser, bis dies aus *d* abzulaufen anfängt und verschliesst dann den Hahn *c*. Die Füllung mit Gas wird nun auf folgende Weise bewerkstelligt. Man stellt den Gasbehälter umgekehrt in eine flache Wanne, wie es Fig. 16 zeigt, steckt durch *d* das Gasleitungsrohr der Retorte *e*, welche chlorsaures Kali enthält, und erhitzt diese über der Spirituslampe, wie vorher beschrieben. Das entweichende Sauerstoffgas

tritt in das Gefäss *a* und verdrängt aus diesem das Wasser, welches in die Wanne fliesst. Damit das Wasser bequem, in dem Maasse als Gas eintritt, ausfliessen kann, muss das Gasleitungsrohr nur von solcher Stärke genommen werden, dass zwischen ihm und dem Rohre *d* noch hinreichender Zwischenraum bleibt. Sobald das Wasser bis zur metallenen Fassung herabgesunken ist, entfernt man die Retorte und das Gasleitungsrohr, dreht den Hahn *d* zu und stellt dann den Gasbehälter wieder aufrecht. Wenn nun das obere Gefäss *b* mit Wasser gefüllt wird, so fliesst dies, nachdem beide Hähne geöffnet sind, in das untere Gefäss *a* und aus der Oeffnung bei *d* strömt Sauerstoffgas aus, das an den Ort der Bestimmung geleitet, überhaupt benutzt werden kann. Durch den Hahn *d* lässt sich die Menge des ausströmenden Gases genau reguliren.

Wenn das in das untere Gefäss *a* herabtretende und eingekittete Glasrohr nur ein wenig unter die Messingfassung hinabreicht, so kann dieser Gasbehälter auch recht gut auf der Brücke der pneumatischen Wanne gefüllt werden. Man schraubt das obere Gefäss *b* über dem Hahne *e* ab, füllt das untere Gefäss *a* mit Wasser ganz an, stellt es umgekehrt auf die Brücke der Wanne, wo das eintretende Gas das Wasser aus demselben verdrängt. Ist dann dies Gefäss *a* mit Gas gefüllt, so dreht man den Hahn zu, stellt es aufrecht und schraubt nun das Gefäss *b* wieder auf.

Der Salpeter, das bekannte Salz, giebt, wenn man ihn in der Fig. 9 abgebildeten eisernen Flasche, ohne Zusatz von Braunstein, erhitzt, ebenfalls Sauerstoffgas aus, aber in geringerer Menge, als das chlorsaure Kali, und nur anfangs rein, später verunreinigt mit anderen Gasen; er wird deshalb jetzt nicht mehr angewandt, war aber früher ein sehr gebräuchliches Material für die Gewinnung von Sauerstoffgas. Die Zersetzung, welche er beim Erhitzen, im Anfange, erleidet, lässt sich in Zeichen auf folgende Weise ausdrücken:

$$\underset{\text{salpetersaures Kali}}{KaO, NO_5} \quad \text{giebt:} \quad \underset{\text{salpetrigsaures Kali}}{KaO, NO_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_2}$$

Später wird auch das salpetrigsaure Kali zersetzt und es treten dann verschiedene gasförmige Zersetzungsproducte auf. Da der Salpeter bei der Zersetzung schmilzt, so darf man die eiserne Flasche nicht horizontal in den Ofen legen, wie es die Abbildung zeigt, sondern man muss sie etwas schräg, die Oeffnung höher, legen.

Nachdem nun im Vorhergehenden die Wege gezeigt worden sind, auf denen man sich Sauerstoffgas verschafft, gehen wir zur Betrachtung der Eigenschaften desselben über.

Das Sauerstoffgas ist, wie schon oben gesagt, farblos und besitzt weder Geruch noch Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist etwas grösser, als das der atmosphärischen Luft. Die älteren Versuche von

Biot und Arago hatten dasselbe zu 1,1036, von de Saussure zu 1,10562, von Berzelius und Dulong zu 1,1026 ergeben. Die letztere Zahl war lange Zeit hindurch in den Lehrbüchern der Chemie die geltende. Neuere Wägungen von Dumas und Boussingault gaben die Zahl: 1,1057 (Journ. für prakt. Chemie Bd. 24. S. 74), mit welcher die Resultate der in neuester Zeit von Regnault angestellten Wägungen so gut wie übereinstimmen; nach diesen ist nämlich das specifische Gewicht: 1,10563, also genau so wie es früher de Saussure gefunden hatte, und wiegt ein Litre Sauerstoffgas (1000 Kubikcentimeter) bei 760^{mm} Barometerstand und bei 0° Temperatur: 1,4298 Gramme, während 1 Litre atmosphärische Luft, unter denselben Umständen, 1,2932 Grm. wiegt.

1 Pariser Kubikzoll	wiegt	0,4657	Preuss. Gran*)		0,4566	Nürnb. Gran
1 Rheinl. Kubikzoll	„	0,4200	„	„	0,4118	„ „
1 Pariser Kubikfuss	„	804,83	„	„	789,04	„ „
1 Rheinl. Kubikfuss	„	725,90	„	„	711,67	„ „

Es ist weder durch Kälte noch durch Druck zur Flüssigkeit verdichtet worden; es blieb, nach Versuchen von Faraday, noch gasförmig unter einem Drucke von 58,5 Atmosphäre bei gleichzeitiger Erkältung auf — 95°,5 C.

In Wasser ist es so wenig löslich, dass, wenn es mit demselben geschüttelt wird, keine bemerkbare Verminderung des Volums wahrzunehmen ist. Wenn man aber zuvor das Wasser durch Kochen von der atmosphärischen Luft, die es enthält, befreit hat, so nehmen, bei gewöhnlicher Temperatur, 100 Volumina Wasser 4,6 Volumina Sauerstoffgas auf. 1 Kilogramm Wasser enthält dann 0,0464 Grm. Sauerstoff.

In dem Sauerstoffgase erfolgt Verbrennung mit weit stärkerem Glanze, als unter gewöhnlichen Umständen, das heisst, als in atmosphärischer Luft. Wird z. B. eine an einem Drahte befestigte brennende Wachskerze (Wachsstock) Fig. 17, in ein mit Sauerstoffgas angefülltes Gefäss (Glascylinder) getaucht, so brennt sie mit ausgezeichnetem Glanze. Bläst man die Kerze aus und senkt man sie, während der Docht noch glimmt, in Sauerstoffgas, so entzündet sie sich sogleich wieder, unter schwacher Verpuffung, und brennt dann mit grossem Glanze fort. Zieht man sie schnell aus dem Gefässe, so kann sie, ausgeblasen, auf gleiche Weise wieder entzündet werden und so kann man den Versuch in demselben Gase einige Male wiederholen.

Fig. 17.

Ein glimmender Holzspahn und glimmender Zündschwamm brennen im Sauerstoffgase mit Flamme, und glühende Kohle verbrennt unter Funkensprühen. Man steckt für diesen letzten

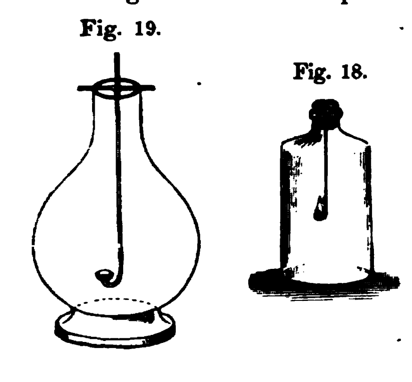
*) 60 Gran = 1 Quentchen; 240 Gran = 1 Loth; 1 Gramm = 16,422 Preuss. Gran oder 16,096 Nürnberger Gran; 1 Par. Kubikzoll Wasser wiegt bei 4° C. im Vacuo = 19,836 Grm; 1 Rheinl. Kubikzoll = 17,891 (siehe im ersten Theile: Maass und Gewicht).

Versuch einen kleinen Kegel von Holzkohle auf einen unten umgebogenen Draht, macht die Spitze des Kegels in der Spirituslampe glühend und senkt den Draht dann in das Gas.

Bringt man Schwefel in einem kleinen, eisernen Löffel (Fig. 18) angezündet in das Gas, so brennt derselbe lebhaft mit blau-rother Flamme. Wird auf gleiche Weise Phosphor in das Gas gebracht, so brennt derselbe mit einem blendenden Lichte vom grössten Glanze, vorzüglich nachdem er siedet und als Dampf in dem Gase aufsteigt. Zur Ausführung dieses glänzenden Versuches befindet sich das Gas am besten in einem geräumigen Kolben (Fig. 19) oder in einer bauchigen Flasche von weissem Glase, mit erforderlich weiter Mündung. Nimmt man das Phosphorstück nicht zu gross, so hält das Glasgefäss den Versuch aus, im Gegentheil zerspringt es, weil dann die Wand desselben von der hohen Flamme berührt wird.

Fig. 19.

Fig. 18.



Glühend gemachter Eisendraht oder Stahldraht hört in der atmosphärischen Luft sogleich auf zu glühen, bringt man ihn aber in Sauerstoffgas, so verbrennt derselbe unter dem lebhaftesten Funkensprühen. Zur Darstellung dieses Versuches windet man einen Clavierdraht oder eine ausgeglühte dünne Uhrfeder auf einen cylindrischen Stab oder ein Glasrohr, um ihnen die Form einer Spirale zu geben; das eine Ende dieser Spirale zieht man dann etwas aus, spitzt oder schärft es mit einer Feile und taucht es in geschmolzenen Schwefel oder steckt auf dasselbe ein kleines Stück Zündschwamm; das andere Ende befestigt man in einem Korke, so dass die Spirale vertical herabhängt. Hierauf zündet man den Schwefel oder Zündschwamm an und bringt die Spirale in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche (Fig. 20). Der Draht wird durch den lebhaft brennenden Schwefel oder Zündschwamm angezündet und brennt mit starkem, weissem Lichte, indem er Funken sprüht und von Zeit zu Zeit eine Kugel von geschmolzenem Oxyd fallen lässt, bis er ganz verzehrt ist oder bis das Sauerstoffgas verbraucht ist. Dieses Experiment ist eins der schönsten und glänzendsten in der Chemie. Die Kugeln des geschmolzenen Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, dass sie einige Zeit unter dem Wasser glühend bleiben und tief in das Glas einschmelzen. Noch weit glänzender lässt sich die Verbrennung einer Uhrfeder mit Hülfe des Gasbehälters bewerkstelligen. Vor *e*, Fig. 21 (f. S.), woran ein Ansatzrohr geschraubt ist, wird auf ein Statif eine einfache Spirituslampe

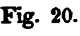
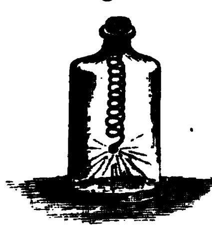
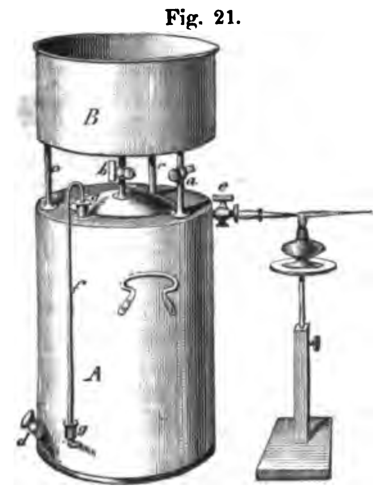


Fig. 20.



gestellt; nach Oeffnung der Hähne *a* und *e* strömt das Sauerstoffgas in die Flamme, und man erhält eine mit Sauerstoffgas angeblasene Stichflamme, in welcher die Uhrfeder mit ausgezeichnetem Glanze, unter dem heftigsten und herrlichsten Funkensprühen verbrennt und auch fortfährt zu verbrennen, wenn man die Spirituslampe wegnimmt.

Fig. 21.



Alle diese Experimente führen zu der Frage, was ist Verbrennung? was geht bei der Verbrennung vor? Verbrennung in Sauerstoffgase oder in atmosphärischer Luft — welche, wie oben erwähnt, ein Fünftheil ihres Volumens Sauerstoffgas enthält — besteht in einer von Lichterscheinung begleiteten chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit dem verbrennenden Körper. Bei dem Verbrennen der Kohle, des Schwefels, des Phosphors, des Eisens entstehen Verbindungen des Kohlenstoffs, Schwefels, Phosphors, Eisens mit Sauerstoff.

Der Sauerstoff kann sich mit allen anderen Elementen chemisch verbinden, nur mit Fluor ist noch keine Verbindung dargestellt worden. Im Allgemeinen nennt man den Process der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen: Oxydation (von *Oxygenium*). Der Process der directen chemischen Vereinigung der Körper ist immer von Wärmeentwickelung begleitet, es wird also auch bei der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Körpern, bei der Oxydation, Wärme frei. Erfolgt die Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff langsam, das heisst, verbinden sich in einer gewissen Zeit, nur geringe Mengen der beiden Körper, so ist dabei keine, oder doch nur eine unbedeutende, Temperaturerhöhung wahrzunehmen, weil die geringe Menge Wärme, welche in einer gewissen Zeit unter diesen Umständen frei wird, von der Umgebung mehr oder weniger vollständig abgeleitet wird. Das Rosten des Eisens, das Anlaufen des Bleis, des Zinks, besteht in einer solchen, ohne wahrnehmbare Wärmeentwickelung vor sich gehenden Oxydation der Metalle. Erfolgt aber die chemische Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff sehr rasch, das heisst, verbinden sich in einer gewissen Zeit beträchtliche Mengen der beiden Körper, so kann die beträchtliche Menge der frei werdenden Wärme eine so bedeutende Temperaturerhöhung herbeiführen, dass dadurch der sich oxydirende Körper und das Oxydationsproduct glühend, leuchtend werden, denn alle Körper leuchten, strahlen Licht aus, wenn man sie einer hinreichend hohen Temperatur aussetzt. Bringt man z. B. Eisen in dem fein zertheilten Zustande, wie man es durch Reduction seines Oxyds mittelst Wasserstoff erhält, oder Blei in

der Gestalt des Bleipyrophors in Sauerstoffgas oder in atmosphärische Luft, so erfolgt die Oxydation so vieler Theilchen der Metalle auf einmal, dass das Metall und das entstehende Oxyd erglühen (Pyrophore). In diesem Falle nun, wo ein Körper unter Lichtentwickelung sich mit Sauerstoff verbindet, sagt man, er verbrennt oder wird verbrannt, und anstatt Oxydation sagt man dann Verbrennung. Ein Körper, welcher sich mit Sauerstoff verbinden und bei der Vereinigung Wärme und Licht geben kann, wird ein brennbarer Körper genannt. So sind Schwefel, Phosphor, Kohle brennbare Körper.

Bevor wir nun den Verbrennungsprocess und die anderen interessanten Oxydationsprocesse specieller ins Auge fassen, wollen wir die Eintheilung und Benennung der Sauerstoffverbindungen betrachten.

Es ist in der Einleitung Seite 14 gesagt worden, dass man die chemischen Verbindungen im Allgemeinen in Säuren, Basen und indifferente Verbindungen eintheile. Diese Eintheilung wurde zuerst bei den Sauerstoffverbindungen gemacht und gilt vorzugsweise für diese. Man unterscheidet: Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen und indifferente Sauerstoffverbindungen. Was uns bei dieser Eintheilung leitet, was diese drei Gruppen charakterisirt, ist ebenfalls schon am genannten Orte im Allgemeinen besprochen worden. Das Folgende dient daher nur zur weiteren Ausführung und Ergänzung.

Die Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen, sind Gegensätze; sie charakterisiren sich gegenseitig durch die Fähigkeit, mit einander Verbindungen einzugehen, unter Verlust der Eigenschaften, die sie als Säuren und Basen auszeichnen. Diese Verbindungen sind die so wichtigen Sauerstoffsalze.

Die Säuren besitzen, wenn sie in Wasser löslich sind, den bekannten sauren Geschmack und ändern die blaue Farbe des Lackmus in Roth um; die Basen schmecken im aufgelösten Zustande laugenartig und färben den durch Säuren gerötheten Lackmusfarbestoff wieder blau *).

Die Entstehung eines Salzes bei der chemischen Vereinigung einer Säure und Base lässt sich leicht zeigen. Die Salpetersäure, eine Verbin-

*) Man wendet den Lackmusfarbestoff entweder in der sogenannten Lackmustinctur oder in dem Lackmuspapier an Zur Bereitung der ersteren übergiesst man das in der Form kleiner Würfel in den Handel kommende Lackmus mit Wasser, rührt von Zeit zu Zeit um und giesst die blaue, klare Flüssigkeit nach einigen Stunden von dem Bodensatze ab. Zur Bereitung des Lackmuspapiers bestreicht man feines weisses geleimtes Papier mit dieser klaren Flüssigkeit so oft, dass es eine reine hellblaue Färbung erhält, und schneidet es, nachdem es vollständig trocken, in schmale Streifen. Da die Lackmustinctur sehr dem Verderben unterworfen ist, das Lackmuspapier aber unverändert bleibt, so ist das letztere weit mehr im Gebrauch als die erstere. Zieht man das Lackmuspapier durch Wasser, dem einige Tropfen concentrirten Essigs zugesetzt worden sind, so entsteht das geröthete Lackmuspapier.

dung des Sauerstoffs mit Stickstoff, ist eine Sauerstoffsäure, das Kali, eine Verbindung des Metalles Kalium mit Sauerstoff, ist eine Sauerstoffbase. Giebt man in ein Becherglas gleiche Theile Salpetersäure und Wasser und setzt man einige Tropfen der blauen Lackmustinctur hinzu, so entsteht eine rothe Flüssigkeit. Giesst man dann zu derselben, nach und nach und unter Umrühren, von einer concentrirten Kalilösung, so tritt endlich ein Punkt ein, wo die rothe Farbe wieder in Blau übergeht. Dies ist der Punkt, wo, wie man sagt, die Säure durch die Base neutralisirt ist, und hat man jeden Ueberschuss der Base vermieden, so ist die Flüssigkeit nun neutral, das heisst, so färbt sie weder blaues Lackmuspapier roth, noch rothes Lackmuspapier blau. In der Flüssigkeit ist, unter beträchtlicher Wärme-Entwickelung, die Verbindung der Salpetersäure mit dem Kali entstanden, das bekannte Salz, der Salpeter, welcher sich nach dem Abkühlen der Flüssigkeit in säulenförmigen Krystallen ausscheidet, da er in der kalten Flüssigkeit weit weniger löslich ist als in der heissen.

Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure können als Muster von Sauerstoff-Säuren; Kali, Natron, Kalk als Muster von Sauerstoff-Basen dienen, und es wird daher eine Sauerstoff-Verbindung für eine Base genommen werden, wenn sie mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc. ein Salz geben kann, während eine Sauerstoff-Verbindung den Säuren zugerechnet wird, wenn sie mit Kali, Natron, Kalk Salze liefert.

Auf diese Weise erfährt man, zu welcher der beiden Classen eine Sauerstoff-Verbindung gehört, in den Fällen, wo sich, wegen Unlöslichkeit, kein Geschmack und keine Reaction auf Lackmuspapier zeigt, und diese Fälle sind, wenigstens bei den Basen, die häufigsten. Das oft erwähnte rothe Quecksilberoxyd ist unlöslich in Wasser; es giebt sich als Base nur dadurch zu erkennen, dass es sich mit Säuren zu Salzen vereinigt. Schüttet man dasselbe in Salpetersäure, so löst es sich, das heisst, so entsteht ein in der Flüssigkeit lösliches Salz, das beim Eindampfen in Krystallen erhalten werden kann. Die Kieselsäure ist bestimmt eine Säure, denn sie giebt mit Basen Salze; sie ist aber ganz unlöslich in Wasser — der weisse Sand ist Kieselsäure — und kann deshalb nicht sauer schmecken. Der in die Chemie Tretende muss sofort den Gedanken aufgeben, dass alle Säuren löslich seien und sauer schmecken.

Der Sauerstoff bildet mit einem und demselben Elemente oft mehr als eine Base und mit einem und demselben Elemente oft mehrere Säuren. Die Säuren enthalten gewöhnlich mehr als ein Aequivalent Sauerstoff auf ein Aequivalent des anderen Elements, und der Sauerstoff bildet sie vorzugsweise mit den nichtmetallischen Elementen, so mit Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Bor, Kiesel, Chlor, Brom, Jod; aber auch die höheren Oxydationsstufen vieler Metalle, so des Mangans, Chroms, Arsens u. a. sind Säuren. Basen giebt der Sauerstoff nur mit den Metallen, am häufigsten in dem Verhältniss von einem Aequivalent und einem Aequivalent; weniger häufig in dem Verhältniss von 2 Aeq. Metall auf 3 Aeq.

Sauerstoff, 2 Aeq. Metall auf 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Metall auf 2 Aeq. Sauerstoff.

Ein und dieselbe Säure und ein und dieselbe Base bilden mit einander oft mehrere Salze. Bei einem bestimmten Verhältniss der Säure zur Base werden die Salze neutrale genannt; enthalten sie mehr Säure als diesem Verhältnisse entspricht, so heissen sie saure Salze; enthalten sie, im Gegentheil, mehr Base, so heissen sie basische Salze.

Meistens betrachtet man diejenigen Salze als die neutralen, welche auf 1 Aeq. Sauerstoff der Base 1 Aeq. Säure enthalten. In den sauren Salzen sind die Eigenschaften der Säure durch die Base nicht vollständig vernichtet, sie röthen, wie die Säure selbst, wenn sie in Wasser löslich sind, den Lackmusfarbestoff; auf gleiche Weise sind in den basischen Salzen die Eigenschaften der Basen zum Theil noch wieder zu finden. Aber auch die neutralen Salze sind nicht immer ohne alle Wirkung auf Lackmus; ist nämlich in denselben die Säure eine starke, die Base eine schwache, so röthen sie stets ebenfalls noch das Lackmus; indess meistens nur schwach.

Aus diesem Grunde kann die Reaction auf Lackmusfarbestoff nicht allein als Erkennungsmittel der löslichen Säuren und Basen dienen. Das saure Salz, welches die Schwefelsäure mit dem Kali bildet, röthet Lackmustinctur so stark wie die Schwefelsäure selbst, uud das neutrale Salz der Kohlensäure mit dem Kali bläut die geröthete Lackmustinctur so kräftig, als es das Kali selbst thut.

Der nicht mit der Chemie Vertraute ist gewohnt, sich die Salze stets als krystallisirte, in Wasser lösliche und salzig schmeckende Körper zu denken; er muss beim Eintritte in die Wissenschaft diese Ansicht aufgeben, eben so, wie schon gesagt, die, dass alle Säuren sauer schmecken. Eine ungemein grosse Zahl von Sauerstoffsalzen ist in Wasser unlöslich, tritt deshalb als völlig geschmacklose, pulvrige Körper auf. Die bekannte Kreide ist so gut ein Salz wie der Salpeter, welcher oben aus Kali und Salpetersäure dargestellt wurde, denn sie besteht, wie dieser, aus einer Base (Kalk) und einer Säure (Kohlensäure). Bringt man in ein Becherglas, worin sich Wasser befindet, einige Tropfen Schwefelsäure und Lackmustinktur, so entsteht, wie aus Früherem bekannt, eine rothe Flüssigkeit; fügt man dann, nach und nach, eine Auflösung der Base, welche Baryt genannt wird, hinzu, so wird die Säure neutralisirt und die rothe Farbe in Blau zurückgeführt. Dabei bleibt aber die Flüssigkeit nicht klar, sondern sie trübt sich, indem sich die entstehende Verbindung des Baryts mit der Schwefelsäure, das entstehende Salz, pulvrig ausscheidet. In der Ruhe lagert sich dasselbe dann ab, und die darüber befindliche Flüssigkeit enthält keine Spur davon aufgelöst, sie ist nichts als Wasser, durch Lackmus gefärbt. Es mag schon hier bemerkt werden, dass man die Eigenschaften zweier Körper, mit einander eine unlösliche Verbindung einzugehen, ungemein häufig benutzt, um den einen Körper durch den anderen aus einer Flüssigkeit zu entfernen. So kann man

durch Schwefelsäure den Baryt, durch Baryt die Schwefelsäure aus einer Flüssigkeit fortschaffen.

Die Art und Weise der Benennung, die Nomenclatur der Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen und Sauerstoffsalze bietet im Allgemeinen keine Schwierigkeiten dar. Als Grundsatz wird festgehalten, dass die Verbindungen von gleicher, von analoger Constitution auf gleiche Weise benannt werden. Giebt ein Element mit Sauerstoff nur eine einzige Säure, so wird diese, wie wir aus der Einleitung wissen, so benannt, dass man das Wort Säure dem Elemente hinzufügt, z. B. Borsäure, Kieselsäure, Eisensäure. Für die Benennung verschiedener Säuren, welche der Sauerstoff mit einem Elemente bildet, lässt sich das folgende Schema geben, in welchem die sauerstoffreichste Säure den Anfang, die sauerstoffärmste den Schluss macht und worin Punkte an der Stelle des Namens des Elementes stehen.

Ueber . . . . . säure.
. . . . . säure.
Unter . . . . . säure.
. . . ige Säure.
Unter . . . ige Säure.

Die Säuren, welche das Chlor mit Sauerstoff bildet, werden hiernach auf folgende Weise benannt:

Ueberchlorsäure . $Cl O_7$.
Chlorsäure . $Cl O_5$.
Unterchlorsäure . $Cl O_4$.
Chlorige Säure $Cl O_3$.
Unterchlorige Säure $Cl O$.

Das Schema reicht, wie man sieht, aus, wenn ein Element mit Sauerstoff nicht mehr als fünf Säuren bildet; sind mehr Säuren eines Elementes bekannt, so muss das Schema erweitert werden, oder es muss eine andere Benennungsweise an die Stelle treten, wie an den betreffenden Orten besprochen werden wird. Es ist wohl fast überflüssig zu bemerken, dass oft ein Element nur zwei oder drei Säuren mit Sauerstoff bildet, nicht immer die ganze dem Schema entsprechende Reihe von Säuren. Die Benennung erfolgt dann nach dem oben vorangestellten Grundsatze dass analoge Verbindungen analoge Namen erhalten. So sind nur bekannt:

vom Phosphor:		vom Mangan:		vom Arsen:	
Phosphorsäure . . .	$P O_5$	Uebermangansäure	Mn_2O_7	Arsensäure .	AsO_5
Phosphorige Säure .	$P O_3$	Mangansäure . .	$Mn O_3$	Arsenige Säure	AsO_3.
Unterphosphorige Säure	$P O$.				

Diese Benennungsweise der Sauerstoffsäuren wird bei den unorganischen Säuren mit einer einzigen Ausnahme streng durchgeführt. Diese Ausnahme machen die Säuren, welche der Stickstoff mit dem Sauerstoff bildet, sie haben die Namen behalten, welche sie führten, ehe ihre Zusammensetzung gekannt war; sie heissen:

Salpetersäure . . NO_5
Untersalpetersäure NO_4
Salpetrige Säure . NO_3.

Dass sich bei den organischen Säuren diese, für die unorganischen Säuren geltende Nomenclatur nicht streng durchführen lässt, weil man über die Constitution derselben häufig nicht im Klaren ist, wurde schon in der Einleitung hervorgehoben; man benennt dieselben gewöhnlich nach ihrer Abstammung oder ihrem Vorkommen, z. B. Essigsäure, Ameisensäure u. s. w.

Einige Säuren muss man sogleich beim Eintritte in die Wissenschaft kennen lernen, da sie bei chemischen Versuchen ungemein häufig in Anwendung kommen; es sind dies die Schwefelsäure: SO_3 und die Salpetersäure: NO_5, deren Namen auch im Vorhergehenden schon oft genannt worden sind. Die Schwefelsäure kommt in Verbindung mit Wasser, als eine höchst ätzende, saure Flüssigkeit, unter dem Namen englische Schwefelsäure oder Vitriolöl, die Salpetersäure in Verbindung mit Wasser und mehr oder weniger durch Wasser verdünnt, als Scheidewasser in dem Handel vor.

Die Nomenclatur der Sauerstoffbasen ist noch einfacher als die der Säuren, weil der Sauerstoff mit einem Metalle entweder nur eine einzige Base oder aber zwei Basen bildet, in sehr seltenen Fällen noch mehrere. Mit den Nichtmetallen giebt der Sauerstoff, wie schon oben gesagt, gar keine entschieden basische Verbindung. Existiren zwei Verbindungen eines Metalls mit Sauerstoff, welche den Charakter von Basen haben, so erhält die sauerstoffreichere den Namen Oxyd, die sauerstoffärmere den Namen Oxydul, z. B.:

Quecksilberoxyd .	HgO	Eisenoxyd .	Fe_2O_3	Zinnoxyd .	SnO_2
Quecksilberoxydul	Hg_2O	Eisenoxydul	FeO	Zinnoxydul	SnO.

Existirt nur eine einzige Base eines Metalles, so wird diese gewöhnlich Oxyd genannt, es wäre denn, dass ihre Aehnlichkeit mit einem Oxydul den Namen Oxydul forderte, denn auch hier werden, wie bei den Säuren, analoge Verbindungen auf gleiche Weise benannt.

Wie das Wort Säure weit älter ist, als die jetzt übliche Nomenclatur, das heisst, lange vor dieser gebraucht wurde, so ist auch das Wort Base schon vor derselben von den Chemikern gebraucht worden. Man nannte Basen, oder salzfähige Grundlagen (Basis), diejenigen Körper, welche mit Säuren Salze gaben, verband also mit dem Worte denselben Sinn, welchen wir jetzt damit verbinden. Man hielt die Basen für einfache Stoffe und theilte sie ein in Alkalien, alkalische Erden, Erden und Metallkalke. Die Metallkalke wurden zuerst als Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff erkannt und die älteren Namen derselben, z. B. Zinnkalk, Bleikalk wurden bei Einführung der neueren Nomenclatur durch die Namen Zinnoxyd, Bleioxyd u. s. w. ersetzt, so wie man dann allgemein anstatt Metallkalk: Metalloxyd sagte. Erst im Jahre 1807 erkannte Davy auch die Alkalien als Oxyde von Metallen, und damit war schon so gut wie

erwiesen, was später durch directe Versuche dargethan wurde, dass die alkalischen Erden und Erden ebenfalls Sauerstoffverbindungen von Metallen seien. Die älteren Namen, welche die Alkalien, alkalischen Erden und Erden führten, hatten sich, selbst im gewöhnlichen Leben, so eingebürgert, dass man sie nicht durch andere, der neueren Nomenclatur entsprechende ersetzte, sondern dass man sie, so wie auch die Eintheilung aller Sauerstoffbasen in die genannten vier Gruppen beibehielt. Die folgende Uebersicht zeigt die Namen der bekanntesten und wichtigsten der Alkalien, alkalischen Erden und Erden:

Name		Oxyd	Formel	Gruppe
Kali . . .	ist	Kaliumoxyd .	KaO	Alkalien.
Natron . .	„	Natriumoxyd.	NaO	
Kalk . . / Kalkerde .	„	Calciumoxyd.	CaO	alkalische Erden.
Baryt . . / Baryterde .	„	Bariumoxyd .	BaO	
Magnesia . / Talkerde . / Bittererde .	„	Magnesiumoxyd	MgO	
Thonerde . / Alaunerde	„	Aluminiumoxyd	Al_2O_3,	Erde.

Die Alkalien: Kali und Natron, sind die stärksten Basen, sind die Basen, welche den basischen Charakter im höchsten Grade zeigen. Sie lösen sich in Wasser sehr leicht; die Lösungen, welche man Kalilauge und Natronlauge nennt, schmecken laugenhaft und ätzend, daher die Namen Aetzkali und Aetznatron. Fast alle Salze, welche sie bilden, namentlich auch die Kohlensäure-Salze, sind in Wasser leicht löslich.

Die alkalischen Erden: Baryt und Kalk, sind ebenfalls sehr starke Basen. Der Baryt ist ziemlich leicht löslich in Wasser, der Kalk schwer löslich. Die Lösungen, welche Barytwasser und Kalkwasser genannt werden, reagiren alkalisch. Die Magnesia ist fast ganz unlöslich. Die neutralen Kohlensäure-Salze von allen dreien sind unlöslich in Wasser; das Schwefelsäure-Salz des Baryts ist ebenfalls ganz unlöslich; das Schwefelsäure-Salz des Kalks (Gyps genannt) ist sehr schwer löslich, das Schwefelsäure-Salz der Magnesia ist leicht löslich.

Die Thonerde ist eine sehr schwache Base; sie löst sich gar nicht in Wasser, kann daher auch nicht alkalisch reagiren. Die Löslichkeit oder Unlöslichkeit ihrer Salze braucht für jetzt nicht besprochen zu werden.

Die Nomenclatur der Sauerstoffsalze ist in der Einleitung vollständig erläutert; sie ist sehr einfach, und wird sehr consequent durchgeführt. Man macht aus dem Namen der Säure ein Adjectivum und setzt dies dem Namen der Base vor. So heisst das neutrale Salz, welches die Schwefelsäure mit dem Kali bildet, schwefelsaures Kali, das aus Chlorsäure und Kali bestehende Salz: chlorsaures Kali u. s. w.

Für die Salze aus organischen Säuren und Basen gilt dieselbe Nomenclatur; die Verbindung der Essigsäure mit dem Morphin wird essigsaures Morphin genannt. Die sauren und basischen Salze (Seite 23) werden so benannt, dass der Name angiebt, wie viel mal mehr oder weniger Säure, als in den neutralen Salzen, darin enthalten ist. Zweifach chromsaures Kali ist z. B. die Verbindung der Chromsäure mit Kali, welche doppelt so viel Säure enthält, als das neutrale Salz; drittelessigsaures Bleioxyd enthält nur ein Drittheil so viel Essigsäure als das neutrale essigsaure Bleioxyd u. s. f. Das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia heisst: schwefelsaures Kali-Magnesia, und auf ähnliche Weise werden andere Doppelsalze benannt.

Wir haben nun noch die indifferenten Sauerstoffverbindungen zu betrachten. Wir nennen diejenigen Sauerstoffverbindungen indifferent, in denen weder der Charakter einer Säure noch der einer Base entschieden ausgeprägt ist. Gänzliche Indifferenz gegen andere Körper zeigt sich aber bei denselben nicht, vielmehr können sie oft die Rolle einer Base oder einer Säure spielen, aber die Verbindungen, welche sie geben, zeigen meistens nicht bestimmt die Eigenschaften der Salze. Der Sauerstoff bildet solche indifferente Verbindungen sowohl mit den übrigen nichtmetallischen Elementen, als auch mit den Metallen.

Die indifferenten Sauerstoffverbindungen der Metalle sind zweierlei Art, sie enthalten nämlich entweder weniger Sauerstoff als die basischen Oxyde derselben Metalle, oder aber sie enthalten mehr Sauerstoff als diese. In jenem Falle heissen sie Suboxyde (Hypoxyde, Unteroxyde,) in diesem Falle werden sie Superoxyde (Hyperoxyde, Ueberoxyde) genannt. Z. B.:

Bleisuboxyd . .	100 Blei	3,85	Sauerstoff
Bleioxyd (Base) .	100 „	7,7	„
Bleisuperoxyd . .	100 „	15,4	„

Kann ein Metall mit Sauerstoff mehrere Suboxyde und Superoxyde geben, so unterscheidet man dieselben wie die basischen Oxyde, man hat dann nämlich Suboxydul und Suboxyd, Superoxydul und Superoxyd.

An der Oxydationsreihe des schon oft erwähnten Metalls Mangan lässt sich sehr gut erkennen, dass der Sauerstoff mit einem Metall alle drei Arten von Verbindungen, nämlich Säuren, Basen und indifferente Verbindungen bilden kann. Die Oxydationsreihe dieses Metalles ist nämlich die folgende:

Uebermangansäure	: Mn_2O_7,	Säuren
Mangansäure . .	: MnO_3	Säuren
Mangansuperoxyd .	: MnO_2	Indifferent
Manganoxyd . . .	: Mn_2O_3	Basen
Manganoxydul . .	: MnO	Basen
Mangansuboxyd. .	: Mn_2O?	Indifferent.

Die indifferenten Verbindungen, welche der Sauerstoff mit den anderen nichtmetallischen Elementen eingeht, heissen Oxyde und Oxydule,

werden also benannt wie die basischen Sauerstoffverbindungen der Metalle. Das Aussprechen des nichtmetallischen Elementes muss hier den Gedanken an den basischen Charakter dieser Verbindungen verdrängen, da, wie oben erwähnt, der Sauerstoff mit keinem einzigen der nichtmetallischen Elemente eine basische Verbindung bildet. Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul, Wasserstoffoxyd, sind solche indifferente Verbindungen. Das Wasserstoffoxyd ist das Wasser; eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs wird Superoxyd genannt, weil sie in manchen Eigenschaften den Superoxyden der Metalle gleicht.

Nach diesen Betrachtungen über den chemischen Charakter der Sauerstoffverbindungen lassen sich nun die oben Seite 18 u. f. angestellten Experimente in einer Weise abändern, dass die dabei entstehenden Sauerstoffverbindungen zur Wahrnehmung kommen und dass man an diesen den chemischen Charakter zur Anschauung bringen kann. Die Experimente waren Verbrennungen verschiedener Körper, und die Verbrennung ist, wie wir wissen, die unter Wärme- und Licht-Erscheinung erfolgende, chemische Vereinigung der Körper mit Sauerstoff.

Man giesse in einen Cylinder, worin sich Sauerstoffgas befindet, indem man die bedeckende Glasplatte etwas zur Seite schiebt, einige Loth durch Lackmusaufguss hellblau gefärbtes Wasser. Die blaue Flüssigkeit wird blau bleiben, wenn man sie auch mit dem Gase schüttelt, da der Sauerstoff keine Säure ist. Man verbrenne nun in dem Cylinder, auf die Seite 19 angegebene Weise, Kohle, bedecke dann den Cylinder sogleich wieder mit der Glasplatte und schüttle ihn, so wird die blaue Flüssigkeit schwach geröthet werden, als Beweis, dass die beim Verbrennen der Kohle entstandene Sauerstoffverbindung eine Säure ist. Diese bei dem Verbrennen der Kohle entstehende Sauerstoffverbindung, die Kohlensäure, entgeht gewöhnlicher Beobachtung, weil sie eben so luftförmig ist, als das Sauerstoffgas, weil also das Sauerstoffgas, indem die Kohle darin verbrennt, keine im Aeusseren bemerkbare Veränderung erleidet. Auf gleiche Weise, wie mit Kohle, lässt sich der Versuch mit Schwefel und Phosphor anstellen, und es wird sich zeigen, dass bei der Verbrennung dieser Körper ebenfalls Säuren entstehen, und zwar stärkere Säuren, denn die blaue Lackmusflüssigkeit wird weit stärker geröthet werden.

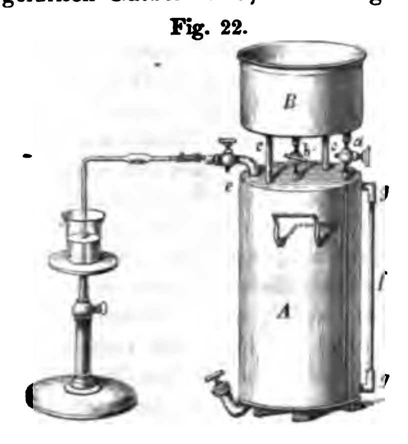
Der Kalk ist, wie oben gesagt, eine Base, die sich in vielem Wasser auflöst. Die Löaung wird Kalkwasser genannt; sie färbt gerötheten Lackmusaufguss oder geröthetes Lackmuspapier wieder blau. Giesst man daher Kalkwasser in die rothe Flüssigkeit, welche sich nach dem Verbrennen von Kohle, Schwefel oder Phosphor in dem Glascylinder befindet, so geht die rothe Farbe wieder in die blaue über, als Beweis, dass die Säuren durch den Kalk neutralisirt werden.

Die Verbindung der Kohlensäure mit dem Kalk, der kohlensaure Kalk, ist unlöslich in Wasser; seine Entstehung lässt sich auf folgende Weise zeigen. Man giesse, anstatt des durch Lackmus blau gefärbten Wassers, einige Loth Kalkwasser in einen Cylinder, worin sich Sauer-

stoffgas befindet, und schüttle es mit dem Gase; es wird völlig klar bleiben. Man verbrenne dann Kohle in dem Gase und schüttle hierauf das Kalkwasser mit dem Gase; es wird trübe werden, indem die unlösliche Verbindung von Kohlensäure und Kalk entsteht.

Noch besser kann dieser Versuch mit Hülfe des Gasbehälters angestellt werden. Man befestige an der Ausströmöffnung des mit Sauerstoffgas gefüllten Gasbehälters, wie es Fig. 22 zeigt, eine gebogene Kugelröhre, in deren Kugel einige Stückchen Kohle gebracht worden sind, und lasse den herabgehenden Schenkel der Röhre in ein Becherglas treten, worin sich Kalkwasser befindet. Man öffne nun zuerst den Hahn *a* des Gasbehälters und dann ein wenig den Hahn *e*, so wird das Sauerstoffgas in Blasen durch das Kalkwasser hindurchgehen, ohne in demselben die mindeste Veränderung hervorbringen. Man erhitze nun, während dies geschieht, die Kohle in der Kugel mit einer Spirituslampe; sie wird sich entzünden, und es wird nun natürlich nicht mehr Sauerstoffgas, sondern das Verbrennungsproduct der Kohle, die Kohlensäure, in das Kalkwasser gelangen, das Kalkwasser wird sich trüben, indem der unlösliche kohlensaure Kalk entsteht. Hatte man, anstatt des Kalkwassers, durch Lackmusaufguss blau gefärbtes reines Wasser in das Becherglas gegossen, so bleibt dies blau, so lange Sauerstoffgas durch dasselbe hindurchgeht; sobald aber die durch Verbrennen der Kohle entstandene Kohlensäure hineingelangt, färbt sich dasselbe schwach roth.

Fig. 22.



Die durch Verbrennen des Phosphors entstehende Sauerstoffverbindung, die Phosphorsäure, ist keineswegs, wie die Kohlensäure, gasförmig, sondern sie ist ein starrer Körper, der sich nur deshalb der Wahrnehmung entzieht, wenn der Phosphor auf oben angegebene Weise verbrannt wird, weil die Gefässe, in denen man die Verbrennung ausführt, nicht völlig trocken sind, die vorhandene Feuchtigkeit ihn aber auflöst. Durch eine Abänderung des Versuchs lässt sich die Entstehung der festen Phosphorsäure bei der Verbrennung des Phosphors sehr leicht zeigen. Man stelle, wie es Fig. 23 (a. f. S.) zeigt, auf einen Porzellanteller ein kleines Schälchen, lege ein Stückchen Phosphor darauf, entzünde dasselbe, durch Berührung mit einem erwärmten Glasstabe oder Draht und stelle dann die grosse Glasglocke über den Teller. Die Verbrennung des Phosphors erfolgt hier in dem Sauerstoffgase der Luft, und wenn dieselbe beendet, sieht man die entstandene Phosphorsäure gleich Schneeflocken auf den Teller niederfallen. Entfernt man dann die Glocke, so

kann man die Säure in Wasser lösen, den sauren Geschmack der Lösung und die Wirkung auf Lackmusfarbstoff prüfen. In Berührung mit der Luft hält sich die Säure nur einige Augenblicke trocken, sie zieht Feuchtigkeit an und zerfliesst.

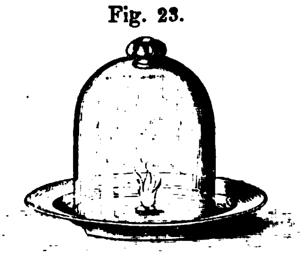


Fig. 23.

Phosphor, Kohle, Schwefel sind allgemein als brennbare Körper gekannt, die Verbrennung derselben fällt daher nicht auf. Der folgende Versuch zeigt die flammende Verbrennung eines Metalls, zeigt die unter Flammenerscheinung vor sich gehende Vereinigung eines Metalls mit Sauerstoff. Man lege einen geräumigen Schmelztiegel, in dem sich ohngefähr ein halbes Pfund des bekannten Metalls Zink befindet, mit dem Deckel bedeckt, schräg zwischen die Kohlen eines gut ziehenden, chemischen Ofens und erhitze denselben bis zum lebhaften Rothglühen. Nimmt man dann den Deckel weg, und schiebt man mit einem eisernen Spatel die auf dem Zink befindliche Haut bei Seite, so fängt das Metall an mit blendend weisser Flamme zu brennen, und es bildet sich eine weisse, pulverige Substanz, das Zinkoxyd, das man leicht mit dem Spatel herausnehmen und auf einen Teller bringen kann. Wenn man auf diese Weise fortwährend das Oxyd von der Oberfläche des schmelzenden Metalls entfernt, so verwandelt sich dies, nach und nach, vollständig in Oxyd. Das Zinkoxyd ist eine Base; übergiesst man es mit Wasser, so löst es sich nicht, es ist darin unlöslich, giebt man aber dann Schwefelsäure hinzu, so löst es sich, so entsteht ein lösliches Salz, das schwefelsaure Zinkoxyd, das beim Verdampfen der Lösung in schönen Krystallen erhalten werden kann.

Die Entwickelung von Wärme, welche bei anderen chemischen Verbindungen oft übersehen wurde, weil man den Verhältnissen, in denen die Körper sich verbanden, oder den Producten der Vereinigung die meiste Aufmerksamkeit schenkte, hat bei der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs eine ungewöhnliche Wichtigkeit. Die allgemeine Benutzung des Lichtes und der Wärme, welche bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit mehreren anderen Körpern auftreten, ist von der höchsten Wichtigkeit und von dem grössten Werthe, und von allen chemischen Processen wird allein der Oxydationsprocess häufig nicht deshalb ausgeführt, um die Producte, welche er giebt, zu benutzen, sondern um die angegebenen Erscheinungen, welche ihn begleiten, Wärme und Licht, hervorzurufen.

Das Vereinigungsstreben der brennbaren Körper zum Sauerstoff wird durch Erhitzung derselben sehr erhöht, und zeigt sich überhaupt fast immer erst in höherer Temperatur. Um daher Verbrennung zu veranlassen, ist es gewöhnlich nothwendig, dass der brennbare Körper bis zu einem gewissen Grade erhitzt werde. Dies Erhitzen des Körpers bis

zu der Temperatur, bei welcher er verbrennt, wird das Anzünden genannt. Der Grad von Wärme, bis zu welchem man erhitzen muss, wenn sich der brennbare Körper entzünden soll, ist nach der Natur und Beschaffenheit des Körpers sehr verschieden, liegt aber gewöhnlich weit unter der Temperatur, welche während des Verbrennungsprocesses entsteht, so dass der brennbare Körper, wenn er einmal entzündet ist, sich heiss genug erhält, um fortzufahren zu verbrennen, bis er ganz verzehrt ist, oder, was dasselbe sagt, so dass die beim Verbrennen frei werdende Wärme in den meisten Fällen hinreicht, um einen neuen Antheil des brennbaren Körpers auf die zum Verbrennen nöthige Temperatur zu erheben. Hier kann man den Unterschied zwischen wirklichem Verbrennen und blossem Glühen erkennen. Ein Ziegelstein, welchen man in einem Ofen bis zum Rothglühen erhitzt, und dann aus dem Ofen nimmt, glüht, aber trägt nicht das Mittel in sich, sich auf dieser hohen Temperatur zu erhalten, und verliert deshalb bald die Wärme, welche er im Feuer bekommen hatte; man findet ihn nach dem Abkühlen unverändert.

Körper, welche nur wenig erhitzt zu werden brauchen, damit sie anfangen zu verbrennen, nennt man leicht entzündliche Körper; Körper, welche zur Entzündung eine hohe Temperatur erfordern, schwer entzündliche. Phosphor entzündet sich schon bei ohngefähr 60° C.; er fängt an zu brennen, wenn man ihn mit einem erwärmten Glasstabe berührt. Erfolgt die Entzündung eines Körpers schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, so nennt man denselben einen selbstentzündlichen Körper, weil eine künstliche Erhitzung desselben dann nicht erforderlich ist. Eine Art Phosphorwasserstoffgas entzündet sich selbst unter dem Gefrierpunkte des Wassers. Auch die Pyrophore sind selbstentzündliche Körper.

Wird einem angezündeten Körper die bei seiner Verbrennung frei werdende und zu dem Fortbrennen nothwendige Wärme entzogen, so muss derselbe verlöschen (Davy's Sicherheitslampe bei Kohlenwasserstoffgas), ja selbst sehr brennbare Körper lassen sich nicht einmal entzünden, wenn sie von sehr guten Wärmeleitern umgeben sind. So kann Weingeist auf einer kalten Metallplatte nicht entzündet werden.

Gase und Dämpfe zeigen beim Verbrennen die Erscheinung, welche wir Flamme nennen. Eine Flamme ist nämlich eine Gas- oder Dampf-Säule, welche an ihrer äussersten Schicht verbrennt. Bei dem Verbrennen des Phosphors erhebt sich von demselben, da er flüchtig, eine Dampfsäule, und diese verbrennt, nicht der starre Phosphor. Die Flamme des Holzes, der Kerzen, wird von gasförmigen Zersetzungsproducten gebildet. Nehmen brennbare Körper bei der Verbrennung nicht Dampfgestalt an, so erscheint das Verbrennen nur als ein Erglühen (Eisen, Kohle).

Wie wir später sehen werden, ist das Stickstoffgas der atmosphärischen Luft ganz unfähig, Körper zu verbrennen, das Sauerstoffgas der Luft ist die alleinige Ursache, dass Körper in der Luft verbrennen können. Dass die Körper im reinen Sauerstoffgase mit grösserer Lebhaftigkeit und mit grösserem Glanze verbrennen, als in atmosphärischer Luft,

hängt davon ab, dass im Sauerstoffgase der Verbrennungsprocess mit grösserer Schnelligkeit vor sich geht. In gleicher Zeit wird eine grössere Menge des brennbaren Körpers verbrannt, in gleicher Zeit wird also eine grössere Menge von Wärme frei. Die atmosphärische Luft enthält nur $^1/_5$ ihres Volumens Sauerstoffgas, ein und dasselbe Volumen eines brennenden Körpers ist daher bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft in gleicher Zeit nur mit einem Fünftheil der Sauerstoffmenge in Berührung, mit welcher er bei der Verbrennung in Sauerstoffgas in Berührung ist, und während bei der Verbrennung in Sauerstoffgas die frei werdende Wärme nur den brennenden Körper und das Verbrennungsproduct erhitzt, erhitzt dieselbe bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft auch das Stickstoffgas der Luft ($^4/_5$ ihres Volumens). Im letzteren Falle wird daher ein und dieselbe Menge Wärme auf eine grössere Masse von Substanz vertheilt.

Die Theilnahme der atmosphärischen Luft an der Verbrennung giebt sich dadurch zu erkennen, dass man ein Feuer schwächen oder auslöschen kann, wenn man den Zutritt der Luft mässigt oder verhindert, und dass man es im Gegentheil beleben und verstärken kann, wenn man den Zutritt der Luft durch Blasen verstärkt. Da nämlich der Sauerstoff der Luft, indem er sich mit dem brennbaren Körper verbindet, verzehrt wird, so ist eine unausgesetzte Erneuerung derselben nothwendig. Bedeckt man daher eine, auf einem Korke auf Wasser schwimmende, brennende Kerze mit einer Glasglocke, so wird dieselbe einige Augenblicke unverändert fortbrennen, dann aber wird die Flamme immer schwächer und schwächer werden in dem Maasse als der Sauerstoff verzehrt wird, und endlich wird sie verlöschen. Die in der Glocke zurückbleibende Luft kann das Verbrennen nicht mehr unterhalten, eine in dieselbe gebrachte brennende Kerze erlischt augenblicklich.

Die (brennbaren) oxydirbaren Bestandtheile der gewöhnlichen Brennstoffe sind immer dieselben: nämlich die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, welche, wenn sie sich in hoher Temperatur mit Sauerstoff verbinden, immer Kohlensäure und Wasserdampf als Verbrennungsproducte geben. Da diese flüchtig sind, so steigen sie auf und bilden zum Theil den heissen Luftstrom, welcher sich von dem brennenden Körper erhebt. Die fortwährende Entfernung der Oxydationsproducte, in Folge der Flüchtigkeit derselben, begünstigt im hohen Grade den Verbrennungsprocess bei diesen Körpern, indem sie unausgesetzt der atmosphärischen Luft freien Zutritt zu dem noch unverbrannten Antheile der Körper gestattet. Glühend gemachtes Eisen kann in der Luft nicht fortfahren zu brennen, weil die Schicht von gebildetem Oxyd den Zutritt der atmosphärischen Luft zu dem Metalle hemmt; bringt man aber glühenden Eisen- oder Stahldraht in Sauerstoffgas, so fährt derselbe, wie wir gesehen haben, fort zu brennen, weil das Oxyd abschmilzt oder verflüchtigt wird.

Die Wärme, welche bei einer Verbrennung frei wird, kann gemessen werden. Man lässt sie zu diesem Zwecke auf Eis oder auf

kaltes Wasser wirken, oder man verwendet sie, um siedend heisses Wasser in Dampf zu verwandeln und schätzt die Menge derselben nach der Menge des Eises, welche sie schmelzen, des Wassers, welche sie erhitzen, oder des Dampfes, welche sie erzeugen kann. Unter einer Wärme-Einheit pflegt man bei uns die Menge von Wärme zu verstehen, welche erforderlich ist, 1 Pfund Wasser um 1° C. zu erhitzen. Die Wärme, welche bei der Oxydation eines brennbaren Körpers auftritt, wird eben so constant gefunden, als irgend eine von dessen Eigenschaften, und ihre Menge ist dieselbe, mag die Oxydation langsam oder rasch erfolgen, vorausgesetzt, dass die entstehenden Oxydationsproducte dieselben sind.

Despretz erhielt durch Versuche die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Resultate: Es wurden von 0° bis 100° erwärmt durch Verbrennen von

1 Pfd.	reiner Kohle	78	Pfd. Wasser.
1 „	Holzkohle	75	„ „
1 „	getrocknetem Holze	36	„ „
1 „	Holz, 20 Proc. Feuchtigkeit enthaltend	27	„ „
1 „	fetter Steinkohle	60	„ „
1 „	Torf	25—30	„ „
1 „	Alkohol	67½	„ „
1 „	Baumöl, Wachs u. s. w.	90—95	„ „
1 „	Aether	80	„ „
1 „	Wasserstoffgas	236,4	„ „

Während also 1 Pfund Kohle beim Verbrennen 7800 Wärme-Einheiten lieferte, gab 1 Pfd. Wasserstoff 23640 Wärme-Einheiten. Die Menge der entwickelten Wärme scheint in manchen Fällen im Verhältnisse zu dem consumirten Sauerstoff zu stehen, denn je grösser das Gewicht des Sauerstoffs, welches zum Verbrennen von einem Pfunde eines jeden dieser brennbaren Körper erforderlich ist, desto mehr Wärme wird frei. Vier verschiedene brennbare Körper gaben beim Verbrauche von einem Pfunde Sauerstoff, das heisst beim Verbrennen in einem Pfunde Sauerstoff, fast genau dieselbe Menge von Wärme. Es erhitzte von 0° bis 100° C.

1 Pfd. Sauerstoff bei seiner Vereinigung mit	Wasserstoff	29½	Pfd. Wasser.
1 „ „ „ „ „ „	Kohle	29	„ „
1 „ „ „ „ „ „	Alkohol	28	„ „
1 „ „ „ „ „ „	Aether	28½	„ „

Die bei diesen Versuchen verzehrte Menge des brennbaren Körpers war sehr verschieden, aber da die Menge des Sauerstoffs gleich gross war, so war auch die erzeugte Wärme nahe gleich. Ein Pfund Sauerstoff gab ohngefähr 2900 W.-E. Für andere Körper hat sich indess ein abweichendes Verhältniss gezeigt.

Wie ist aber das Auftreten der Wärme, die wichtigste Erscheinung des Verbrennungsprocesses, zu erklären? Man hat die auftretende Wärme hergeleitet von dem Verlust an latenter Wärme, welchen die brennbaren Körper und der Sauerstoff erleiden, wenn sie aus dem gasförmigen oder flüssigen Zustande, nach dem Verbrennen, in den starren Zustand übergegangen sind; ferner von einer Verminderung der Wärmecapacität, indem man annahm, dass die specifische Wärme der Verbrennungsproducte geringer als die der brennenden Körper sei; endlich von einer Entladung der Elektricitäten der verschiedenen Körper, welche bei der Verbrennung stattfände. Die ersten beiden Hypothesen sind augenscheinlich unzureichend, und die letzte ist rein speculativ. Das Auftreten von Wärme bei einer chemischen Verbindung, wie z. B. bei der Oxydation, kann gegenwärtig nur als eine Thatsache hingestellt werden, wollen wir indess eine Erklärung haben, so können wir annehmen, dass die Wärme entweder in dem Sauerstoff, oder in dem brennbaren Körper, oder aber in beiden, in einem gebundenen und latenten Zustande enthalten ist, dass jeder dieser Körper eine Verbindung seiner eigenthümlichen Materie mit Wärme ist, welche letztere ganz oder in bestimmter Menge entlassen und ausgetrieben wird, wenn sich die Körper mit einander vereinigen. Wir nehmen hierbei an, dass die Wärme, wie andere Körper, nicht die ihr eigenthümlichen Eigenschaften besitzt, wenn sie mit anderen Körpern verbunden ist, sondern nur dann, wenn sie frei ist. Nach dieser Ansicht mag man die Ausdrücke: Freiwerden, Entbindung, Entwickelung von Wärme bei dem Verbrennungsprocesse, gebrauchen. Man muss beachten, dass das Auftreten von Wärme sich nicht allein auf die Oxydation beschränkt, sondern ebenfalls bei Verbindungsprocessen sich zeigt, wo der Sauerstoff nicht thätig ist, in grösserm oder kleinerm Maassstabe überhaupt, wie schon erwähnt, bei allen chemischen Verbindungsprocessen. Erhitzt man ein Gemisch aus $3^1/_2$ Thln. Eisenfeilspähnen (*Ferrum limatum* der Officinen) und 2 Thln. Schwefelpulver (Schwefelblumen) in einem kleinen Glaskölbchen, so fängt das Gemisch an einer Stelle an zu erglühen, und indem sich dies äusserst lebhafte Erglühen durch die ganze Masse fortpflanzt, erfolgt die chemische Vereinigung des Eisens mit dem Schwefel zu Schwefeleisen. Dies ist ein Beispiel einer Verbrennung des Eisens nicht durch Sauerstoff, sondern durch Schwefel, und hiernach hat man unter Verbrennung, in weiterm Sinne des Worts, jede unter Wärme- und Licht-Entwickelung stattfindende chemische Vereinigung der Körper zu verstehen. Man gebraucht indess das Wort Verbrennung fast stets nur in dem beschränkten Sinne, nämlich nur bei den Processen, wo der Sauerstoff thätig ist.

Das Licht, welches bei der Verbrennung sich zeigt, ist nur Folge der hohen Temperatur, denn alle Körper leuchten, strahlen Licht aus, wenn man sie hinreichend stark erhitzt. Aber die Menge des Lichts ist nach der Natur der Körper auch für gleiche Temperatur ungemein verschieden. Erhitzt man Gase oder Dämpfe selbst bis auf 2000° C., so

leuchten dieselben nur sehr wenig, während starre Körper schon bei einer Temperatur von 500° C. mit röthlichem Lichte, bei einer Temperatur über 1000° C. aber mit blendend weissem, dem Auge kaum erträglichem, Lichte leuchten (rothglühen, weissglühen). Dies rührt davon her, dass die starren Körper bei gleichem Volumen weit mehr wägbare Theilchen (Molecüle, Atome, wenn man will) also mehr leuchtende Punkte enthalten, als die Gase. Nimmt man das specifische Gewicht der Kohle zu 2 an, so ist die atmosphärische Luft bei einer Temperatur von ohngefähr 1000° C. 8000 mal leichter als Kohle, enthält also 8000 mal weniger wägbare Masse in gleichem Raum, als die Kohle. Die Körper können daher bei der Verbrennung nur dann stark leuchten, wenn sie selbst oder das Verbrennungsproduct bei der dabei stattfindenden Temperatur nicht vergasbar sind.

Oxydation kann aber auch mit einem grossen Grade von Schnelligkeit erfolgen, welche hinreicht, um das Freiwerden von Wärme bemerkbar zu machen, ohne dass sich eine eigentliche Verbrennung zeigt. Die Absorption des Sauerstoffs durch geistige Flüssigkeiten, wenn sich deren Alkohol in Essigsäure umwandelt, und durch andere organische Substanzen, wenn sie verwesen, ist immer von Entwickelung von Wärme begleitet, und der thierische Körper verdankt, wie wir sehen werden, seine Wärme einem solchen Oxydationsprocesse. Die Oxydation des Eisenkieses und einiger anderen Erze an der Luft ist eine Erscheinung der nämlichen Art.

Sehr viele Körper, welche lebhaft mit Flamme verbrennen, können auch bei einer Temperatur dicht unter dem Rothglühen oxydirt werden und liefern dann die Erscheinung einer Verbrennung bei niederer Temperatur, einer langsamen Verbrennung. Wird z. B. Talg auf eine, noch nicht zum sichtbaren Rothglühen erhitzte eiserne Platte gebracht, so schmilzt er und erleidet Oxydation, welche von einer blassen, leckenden, nur im Dunkeln sichtbaren Flamme begleitet ist. Erhitzt man den Talg in einem, an einem Drahte befindlichen, kleinen eisernen Löffel, bis er siedet und sich entzündet, und bläst man dann die Flamme aus, so geht doch noch eine langsame Verbrennung bei niederer Temperatur fort, bei welcher keine Flamme sichtbar ist, welche aber verursacht, dass die lebhafte Verbrennung wieder eintritt, wenn der Löffel sofort in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gefäss gesenkt wird. Eine eben ausgeblasene Kerze entzündet sich bisweilen wieder im Sauerstoffgas, wenn auch der Docht nicht mehr glimmt, in Folge der erwähnten langsamen Verbrennung des Talges. Phosphor wird bei gewöhnlicher Temperatur unter schwachem Leuchten oxydirt. Wenn eine Spirale von dünnem Platindraht oder ein Stück Platinfolie (sehr dünnes Platinblech) oder Platinschwamm zum Rothglühen erhitzt und dann über ein, Aether oder heissen Alkohol enthaltendes Gefäss gehalten werden, so oxydiren sich die mit atmosphärischer Luft gemengten Dämpfe dieser Substanzen auf der Oberfläche des Metalles, und erhalten dadurch das Metall rothglühend, ohne

dass die Verbrennung von einer Flamme begleitet ist (Glühlämpchen). Das Product der langsamen Verbrennung des Körpers ist meist eigenthümlicher Art, das heisst verschieden von den Producten der lebhaften Verbrennung.

Der Umstand, dass beim Verbrennen der gewöhnlichen Heiz- und Leuchtmaterialien, bei dem Verbrennen von Holz, Oel u. s. w., gasförmige Verbrennungsproducte entstehen, welche in die Luft entweichen und der gewöhnlichen Beobachtung entgehen, musste in der frühesten Zeit zu der Ansicht leiten, dass bei der Verbrennung eine Vernichtung der wägbaren Substanz stattfinde. Man nahm einen Feuerstoff an, welcher die Körper bei der Verbrennung auflöse. Diese Ansicht entspricht genau dem jetzt noch sehr gebräuchlichen Ausspruche, dass das Feuer das Holz u. s. w. verzehre. Später als man den bei der Verbrennung auftretenden neuen Körpern Aufmerksamkeit schenkte, hielt man dafür, dass diese Körper (Verbrennungsproducte) bei der Verbrennung aus den brennbaren Körpern abgeschieden würden, dass in allen brennbaren Körpern ein eigenthümliches verbrennliches Princip enthalten sei. So glaubte Boyle (1627 bis 1691), die bei dem Verbrennen des Schwefels entstehende Säure sei in dem Schwefel enthalten und Becher (1635 bis 1682), welcher schon die Verkalkung der Metalle durch Erhitzen als eine der Säuerung des Schwefels analoge Erscheinung betrachtete, nahm in den Metallen ein verbrennliches Princip, seine brennbare Erde, an. Stahl (1660 bis 1734) fasste die Veränderungen der Körper durch Feuer, der organischen wie der Metalle und aller, die überhaupt verbrennlich sind, als ein und dieselbe Erscheinung zusammen, und leitete die gemeinsame Eigenschaft (Verbrennlichkeit) von einem gemeinsamen Bestandtheile aller verbrennlichen Körper, den er Phlogiston nannte, ab. Kohle, Schwefel, Phosphor, Metalle enthalten, nach Stahl, Phlogiston, und je anhaltender und heftiger ein Körper die Verbrennungserscheinungen zeigt, desto reicher ist er, nach Stahl, an Phlogiston. Austreiben des Phlogistons ist, nach Stahl, Verbrennung und lässt erkennen, welches die anderen Bestandtheile des Körpers sind. Im Schwefel und Phosphor glaubte Stahl daher eine Säure, in den Metallen kalkige Körper (Oxyde) mit dem Phlogiston verbunden. Werden diese Säuren oder Metallkalke mit einem an Phlogiston reichen Körper, z. B. mit Kohle, erhitzt, so tritt das Phlogiston von dem letztern an die ersteren, es entsteht wieder die Verbindung der Säure des Schwefels oder Phosphors, oder des Metallkalkes mit Phlogiston; es entsteht wieder Schwefel, Phosphor oder ein regulinisches Metall. Das Phlogiston ist in Stahl's Lehre (phlogistische Theorie) eine hypothetische Substanz, aber eine solche, deren Existenz demungeachtet so unzweifelhaft ist, dass zum Beweise die isolirte Darstellung derselben kaum nöthig erscheint (Kopp, Geschichte der Chemie. I. 150). Die Einwendungen, welche mehrere Chemiker gegen die Stahl'sche Verbrennungstheorie vorbrachten, und unter denen eine sehr begründete die war, dass die Metalle bei dem Verkalken, also bei

dem Entweichen des Phlogistons, an Gewicht zunehmen, wurden entweder nicht beachtet oder durch ganz extravagante Annahmen beseitigt. Die Anhänger der Stahl'schen Theorie betrachteten nämlich entweder die Gewichtszunahme bei der Verkalkung als eine, dem Verbrennungsprocesse an sich fremde, ihn zufällig in manchen Fällen begleitende Erscheinung, oder sie behaupteten, dass das Phlogiston von einem anderen Weltkörper mehr als von der Erde angezogen würde, dass es daher bei seiner Vereinigung mit anderen Körpern diese leichter mache. Lavoisier (1743 bis 1794) bewies in dem letzten Viertheile des vorigen Jahrhunderts, dass bei der Verkalkung der Metalle, bei der Verbrennung überhaupt, sich ein gewisser Körper, ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, der Sauerstoff, mit dem verbrennlichen Körper verbindet und dass das Product der Verbrennung genau so viel wiegt, als das Gewicht der verbrannten Substanz und des bei der Verbrennung aufgenommenen luftförmigen Körpers zusammen (a. a. O. S. 273). Lavoisier brachte Zinn in eine Retorte, verschloss dieselbe hermetisch und wog sie. Bei dem Erhitzen verwandelte sich das Zinn in Zinnkalk, ohne dass eine Gewichtsveränderung der Retorte sich zeigte. Beim Oeffnen der Retorte aber drang Luft ein und nun wog dieselbe mehr als zuvor, und es ergab sich ferner, dass das Gewicht des Zinns beim Verkalken genau um diesen Ueberschuss zugenommen hatte. Nach der Entdeckung des Sauerstoffs erkannte Lavoisier bald, dass es dieser Stoff sei, welcher bei der Verkalkung, bei der Verbrennung überhaupt, sich mit den Metallen und den brennbaren Körpern verbindet und dass bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft der andere Bestandtheil derselben (der Stickstoff) unverändert zurückbleibt.

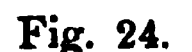
Eben so nothwendig, wie für den Verbrennungsprocess, ist das Sauerstoffgas für den Lebensprocess. Die Existenz lebender Wesen ist an das Vorhandensein von Sauerstoff in der Luft geknüpft; das Sauerstoffgas wird bei dem gewöhnlichen Athmungsprocesse fortwährend von den Lungen aus der atmosphärischen Luft aufgenommen. Schüttelt man das dunkle, aus einer Vene genommene Blut mit diesem Gase, so bekommt es eine schön hellrothe Farbe. Dieselbe Veränderung findet bei dem Athmungsprocesse in dem Blute der lebenden Geschöpfe statt. Der Athmungsprocess ist ein Verbrennungsprocess, es wird bei demselben, von dem absorbirten Sauerstoffe, Kohlenstoff im Körper verbrannt und das Verbrennungsproduct, die Kohlensäure, wird ausgeathmet, wie sich an der Bildung von kohlensaurem Kalk erkennen lässt, wenn man die Luft aus den Lungen mittelst einer Glasröhre durch Kalkwasser bläst (S. 29). Von dieser Verbrennung des Kohlenstoffs im Körper, welche, wie jede andere Verbrennung, von Wärmeentwickelung begleitet ist, rührt zum grössten Theile die thierische Wärme her.

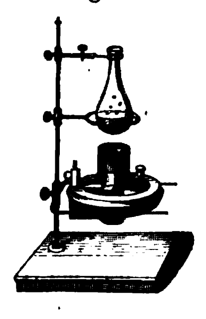
Endlich ist das Sauerstoffgas auch Bedingung des Verwesungsprocesses. Das abfallende Laub der Bäume, die Ueberreste der Vegetation, die Excretionen der Thiere und Menschen, die Cadaver, was

wird aus ihnen? wohin kommen sie? Sie verschwinden von der Oberfläche der Erde, indem sie verwesen. Das Verwesen der organischen Substanzen ist aber nichts Anderes als die Oxydation, die langsame Verbrennung der oxydirbaren, der brennbaren Elemente derselben, namentlich des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Die Producte dieser Oxydation sind dieselben, welche sich bilden, wenn diese Substanzen lebhaft, unter Feuererscheinung, verbrennen, oder in dem thierischen Körper langsam durch den eingeathmeten Sauerstoff verbrannt werden, nämlich Kohlensäuregas und Wasserdampf, die in die atmosphärische Luft entweichen. So entstehen denn bei den drei wichtigsten Processen, durch welche die organischen Körper eine völlige Zersetzung erleiden, das ist bei der Verbrennung, bei der Verwesung und bei dem Athmen, genau dieselben Zersetzungsproducte, und aller Kohlenstoff der organischen Substanzen kehrt in die Luft als Kohlensäure zurück, aus welcher er herstammt, wie wir am anderen Orte sehen werden.

Oxydationen werden aber nicht ausschliesslich durch das reine Sauerstoffgas und durch das Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft bewirkt, häufig treten Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoffgehalt, theilweise oder ganz, an oxydirbare Körper ab. Es sind die sauerstoffreichen und diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten, deren man sich zur Oxydation anderer Körper häufig bedient, so die Salpetersäure, die Salpetersäure-Salze und Chlorsäure-Salze. Werden Zinn und Antimon mit Salpetersäure übergossen, so entstehen Zinnoxyd und Antimonoxyd, indem die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs an die Metalle abgiebt, und so werden die meisten Metalle durch diese Säure oxydirt (Oxydation auf nassem Wege). Eisen wird beim Schmelzen mit Salpeter (salpetersaurem Kali) zu Eisensäure oxydirt durch den Sauerstoff der Salpetersäure, und Manganoxyd und Chromoxyd werden auf gleiche Weise in die höheren Oxydationsstufen Mangansäure und Chromsäure umgewandelt.

Die Verbrennung von Kohle und Schwefel durch den gebundenen Sauerstoff der Salpetersäure lässt sich sehr gut auf folgende Weise zeigen. Man schmilzt in einem dünnen, kleinen Glaskolben ein Loth oder ein Paar Loth Salpeter über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, wie es Fig. 24 veranschaulicht, und wirft einige erbsengrosse Kügelchen von Kohle in denselben. War der schmelzende Salpeter hinreichend stark erhitzt, so fangen die Kügelchen sogleich an lebhaft zu erglühen, und weil sie in die Höhe geschleudert werden, sobald sie das schmelzende Salz berühren, so gerathen sie in eine äusserst rasche, hüpfende Bewegung, welche es nöthig macht, auf den Glaskolben lose einen Kreidestöpsel zu stecken, damit die Kügelchen nicht herausgeschleudert werden. Wirft man anstatt der Kohlenkügelchen

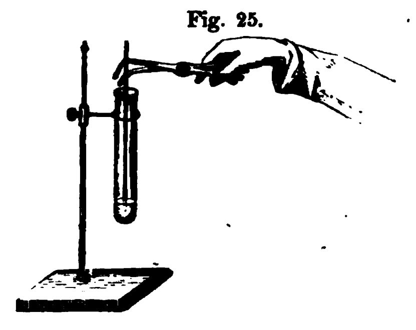

Fig. 24.



kleine Stückchen Schwefel auf den schmelzenden, hinreichend stark erhitzten Salpeter, so erfolgt die Verbrennung des Schwefels mit einem Glanze, der dem Glanze des in Sauerstoffgas verbrennenden Phosphors wenig nachsteht (Böttger).

Selbst durch flüssige, sogenannte rothe, rauchende Salpetersäure kann Kohle verbrannt werden. Man giesst dazu etwa ein Loth der Säure in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, die mittelst einer Drahtklemme perpendicular gehalten wird, oder in ein Probirglas, und senkt eine federkieldicke Stange von Kohle (am besten die Spreugkohle der Chemiker, oder einen aus Räucherkerzenmasse geformten Cylinder), welche man mit einer Zange gefasst und unten glühend gemacht hat, in diese ein, wie es Fig. 25 zeigt. Sobald die Kohle in die Dampf-Atmosphäre der Säure gelangt, geräth sie in lebhafteres Glühen, das sehr lebhaft wird, wenn man die Oberfläche der Säure damit berührt, und taucht man sie nach und nach in die Säure ein, so fährt sie auch dann noch fort, mit grossem Lichtglanze zu verbrennen. Sollte die Säure nicht hinreichend stark sein, so reicht oft gelindes Erwärmen hin, um sie wirksam zu machen (Böttger).

Fig. 25.



Das reine Sauerstoffgas erleidet manchfache Verwendung. Man benutzt dasselbe zur Verbrennung von Wasserstoffgas, um eine intensive Hitze oder ein intensives Licht hervorzubringen (s. Wasserstoff). In Gurney's Lampe wird es zur Verbrennung des Oeles gebraucht, um ein starkes Licht für Leuchtthürme zu erzeugen. Bei dieser Lampe, welche eine Argand'sche Lampe mit mehreren concentrischen Dochten ist, wird Sauerstoffgas aus einem Gasometer in den Mittelpunkt der Flamme geleitet, und es hat sich ergeben, dass das auf diese Weise von derselben Menge Oel hervorgebrachte Licht um so viel beträchtlicher ist, als beim Brennen der Lampe in gewöhnlicher Luft, dass die Kosten für die Bereitung des Sauerstoffgases hinlänglich aufgewogen werden. Wenn man eine bedeutende Quantität Sauerstoffgas nöthig hat, wie in dem letztgenannten Falle, so kann man dasselbe aus Braunstein in gusseisernen Cylindern darstellen, welche denen gleichen, wie man sie zur Bereitung des Leuchtgases aus Steinkohlen benutzt. Der geglühte Braunstein nimmt den abgegebenen Sauerstoff nicht wieder aus der Luft auf, wie man früher annahm. Die Chemiker verwenden das Sauerstoffgas bei der Elementaranalyse organischer Körper, um den Wasserstoff zu Wasser, den Kohlenstoff zu Kohlensäure zu verbrennen, die dann von Chlorcalcium und Kalilauge absorbirt und so gewogen werden.

Der allgemeineren Benutzung des Sauerstoffgases zu energischen Verbrennungen, um dadurch bedeutende Hitze oder starkes Licht hervor-

zubringen, steht die Kostspieligkeit der Gewinnung des reinen Gases entgegen. Wie oben Seite 2 gesagt, ist die atmosphärische Luft ein ausserordentlich grosses Reservoir voll freien Sauerstoffs, aber es ist leider nicht möglich, das Stickstoffgas, welches ebenfalls einen Gemengtheil der Luft ausmacht, so zu entfernen, dass reines Sauerstoffgas zurückbliebe.

Es giebt nun zwar Körper, welche den Sauerstoff aus der Luft unter gewissen Umständen aufnehmen und ihn, unter andern Umständen, wieder entlassen, aber auch dieser Weg zur Gewinnung von reinem Sauerstoffgas hat bis jetzt aus mehrfachen Gründen noch nicht mit Vortheil betreten werden können. Wenn man metallisches Quecksilber in einem offenen Glaskolben sehr lange Zeit nahe bis zum Sieden erhitzt, so entsteht, indem es Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, dieselbe rothe Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, das Quecksilberoxyd, welche bei stärkerem Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt (Seite 3). Das Quecksilber ist hiernach ein Körper der erwähnten Art, man kann es indess doch nicht mit Vortheil zur Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft benutzen, weil die Aufnahme des Sauerstoffs äusserst langsam erfolgt. Man muss es wochenlang in angegebener Weise erhitzen, um es in Oxyd umzuwandeln, und 100 Quecksilber nehmen nicht mehr als 8 Sauerstoff auf. — Wird eine Verbindung des bekannten Metalls Blei mit Sauerstoff, welche gelbes Bleioxyd heisst, unter Zutritt der Luft, längere Zeit hindurch, bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, so nimmt dieselbe ebenfalls Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in ein sauerstoffreicheres, rothes Oxyd. Dies rothe Oxyd entlässt nun den aufgenommenen Sauerstoff wieder bei stärkerem Erhitzen, und man kann sich daraus in der That, wie aus Braunstein, Sauerstoffgas darstellen. Aber demohngeachtet wird dieser Weg der Gewinnung von Sauerstoffgas aus der Luft in der Praxis niemals betreten, weil die Kosten der Verwandlung des gelben Oxyds in rothes Oxyd, durch anhaltendes Erhitzen, in einem sehr ungünstigen Verhältnisse stehen zu der Menge Sauerstoff, welche man aus dem letztern erhält.

Neuerlichst hat nun Boussingault auf einen Körper aufmerksam gemacht, welcher in der besprochenen Beziehung die grösste Beachtung zu verdienen scheint. Es ist dies der Baryt, das Oxyd des Metalls Barium. Erhitzt man denselben, in Stücken, in einer Röhre bis zum mässigen Rothglühen, indem man trockene Luft darüber leitet, so nimmt er mit Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in Superoxyd (aus BaO wird BaO_2). Unterbricht man dann den Luftstrom und erhitzt man die Röhre etwas stärker, so giebt das Superoxyd den aufgenommenen Sauerstoff ab, und man erhält reines Sauerstoffgas, das in einem Gasometer aufgefangen werden kann. Wird dann, sobald die Sauerstoffentwickelung zu Ende, die Temperatur der Röhre etwas gemässigt und von Neuem Luft hindurch geleitet, so entsteht abermals Superoxyd, das später durch Erhöhung der Temperatur wiederum zersetzt werden kann u. s. f. Nach den Versuchen von Boussingault erhält man aus 10 Kilogrammen Baryt ohngefähr 600 Liter Sauerstoffgas, und da sich die

Operation der Verwandlung in Superoxyd und der Zersetzung des Superoxyds, in 24 Stunden 4 bis 5 Mal wiederholen lässt, so wird es möglich sein, mit der genannten Menge Baryt, während dieser Zeit, 2400 bis 3000 Liter Sauerstoffgas zu gewinnen. Es sind noch einige Hindernisse zu beseitigen, um dies Verfahren der Darstellung völlig anwendbar für die, man kann sagen fabrikmässige Gewinnung von Sauerstoffgas zu machen; aus diesem Grunde gehe ich nicht näher auf dasselbe ein und verweise auf die interessanten Abhandlungen von Boussingault im Journal für prakt. Chemie, Bd. 22, S. 480 und Bd. 23, S. 313.

Von den chemischen Verbindungen, welche wir gewöhnlich um uns sehen, sind die Sauerstoffverbindungen bei weitem die zahlreichsten, was davon herrührt, dass der Sauerstoff, als ein Bestandtheil der Luft, unausgesetzt gegenwärtig war und ist, wirken konnte und noch wirken kann. Die starre mineralische Oberfläche der Erde besteht fast ausschliesslich aus Sauerstoffverbindungen, die wahrscheinlich zu einer Zeit sich bildeten, wo die höhere Temperatur des Planeten das Vereinigungsstreben der Elemente zum Sauerstoff erhöhte. Gerade der Umstand, dass die Oberfläche der Erde schon aus Sauerstoffverbindungen besteht, ist Ursache, dass von derselben jetzt der Atmosphäre nur wenig oder kein Sauerstoff entzogen wird. In welchem Maasse noch jetzt der Sauerstoff der Luft thätig ist, ergiebt sich aus Früherem; man darf nur ins Auge fassen, dass derselbe Ursache der Verbrennung, Bedingung der Verwesung und des Athmens, also des Lebens ist, um die ausserordentliche Bedeutung desselben zu erkennen. Bei allen diesen und ähnlichen Oxydationsprocessen sind es, wie man sieht, immer organische Körper, deren Kohlenstoff und Wasserstoff oxydirt werden, und die Oxydationsproducte sind, wie schon früher angedeutet, immer dieselben. Wir werden später sehen, dass aus diesen Oxydationsproducten der Sauerstoff durch die Pflanzen wieder in Freiheit gesetzt wird, dass also diese Oxydationsprocesse keine dauernde Verminderung des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre zur Folge haben.

Weil, wie erwähnt, die Mehrzahl der Verbindungen, aus denen die mineralische Oberfläche der Erde besteht, Sauerstoffverbindungen der Elemente sind, so ist es eine häufig gestellte Aufgabe, die Sauerstoffverbindungen zu zerlegen, die Elemente, welche mit Sauerstoff verbunden sind, abzuscheiden. Man nennt diese Abscheidung: Reduction, während man eine theilweise Sauerstoffentziehung Desoxydation nennt. Die hüttenmännische Gewinnung vieler Metalle ist z. B. sehr gewöhnlich nichts Anderes, als eine solche Reduction. Die Eisenerze, die Zinkerze, das Zinnerz, welche zur hüttenmännischen Gewinnung des Eisens, des Zinks, des Zinns dienen, sind Oxyde der Metalle, und das Ausschmelzen aus den Erzen ist ein Reductionsprocess, ein Process, durch welchen dem Erze der Sauerstoff entzogen wird. Es giebt zwei Körper, welche sich zur Sauerstoffentziehung, zur Reduction, vorzugsweise eignen, theils weil sie, wenigstens in hoher Temperatur, ein ausserordentlich kräftiges Vereinigungsstreben zu Sauerstoff haben, theils weil die Verbindungen, welche sie

mit Sauerstoff bilden, gasförmig sind, also in die Luft entweichen, nicht bei den reducirten Körpern zurückbleiben. Es sind dies Kohle und Wasserstoff, also zwei Elemente. Schmilzt man z. B. Zinnerz, das ist Zinnoxyd, mit Kohle, so entzieht die Kohle dem Oxyde den Sauerstoff, indem eine gasförmige Verbindung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs (Kohlenoxyd) entsteht, und das Zinn wird abgeschieden. Auf gleiche Weise wird durch Schmelzen der Eisenerze mit Kohle das Eisen gewonnen. Es kann natürlich hier nicht ausführlicher von diesen Reductionen die Rede sein.

Von andern, mit kräftigem Vereinigungsstreben begabten, gasförmigen oder doch leicht vergasbaren Elementen, namentlich von Chlor, Brom und Jod, unterscheidet sich der Sauerstoff sehr wesentlich dadurch, dass sein Vereinigungsstreben, in der Mehrzahl der Fälle, erst bei erhöhter Temperatur sich stark äussert. Es ist ganz unmöglich, dass die genannten drei Elemente, Chlor, Brom und Jod in freiem, unverbundenem Zustande in der Natur vorkommen können, weil ihr Vereinigungsstreben schon bei gewöhnlicher Temperatur so kräftig sich äussert, wie das des Sauerstoffs bei höherer Temperatur. Jede Spur von Chlorgas z. B., das man in die Luft entweichen lässt, ist in wenigen Augenblicken daraus verschwunden, weil das Chlor sogleich Verbindungen eingeht. Ein Stück Eisen z. B., das man in eine chlorhaltige Atmosphäre bringt, nimmt in wenigen Augenblicken das Chlor weg, indem eine Verbindung des Eisens mit Chlor entsteht. Ebenso wirken Kupfer und andere Metalle. Wäre daher das Vereinigungsstreben des Sauerstoffs zu den Metallen bei gewöhnlicher Temperatur ebenso gross, als das des Chlors, so würde es unmöglich sein, die Metalle an der Luft auch nur einige Augenblicke mit metallglänzenden Flächen zu erhalten, so würden augenblicklich Sauerstoffverbindungen an der Oberfläche der Metalle sich bilden.

Der Sauerstoff kann nun aber in einem Zustande auftreten, in welchem sein Vereinigungsstreben, bei gewöhnlicher Temperatur, so kräftig ist, wie das des gewöhnlichen Sauerstoffgases bei erhöhter Temperatur; er kann gleichsam in einem mehr activen Zustande auftreten, in welchem er dem Chlor, Brom und Jod in Rücksicht auf kräftiges Vereinigungsstreben bei gewöhnlicher Temperatur wenig nachgiebt. In diesem andern allotropischen Zustande ist das Sauerstoffgas auch nicht mehr geruchlos, sondern besitzt es einen eigenthümlichen Geruch, wodurch es sich ebenfalls an die drei andern genannten Elemente anschliesst. Schönlein entdeckte diese allotropische Modification des Sauerstoffs, und da er dieselbe anfangs für einen eigenthümlichen Stoff nahm, so gab er derselben den Namen Ozon. Es soll davon in einem Anhange zu den nichtmetallischen Elementen ausführlich die Rede sein, weil man, um die Verschiedenheit von dem gewöhnlichen Sauerstoffe zu verstehen, weiter in die Chemie vorgeschritten sein muss.

Wasserstoff.

Lat. *Hydrogenium.* — Zeichen: H. — Aequivalent: 1 oder 12,5 (O = 100). — Specif. Gewicht des Wasserstoffgases, gefunden: 0,06926 (atmosphärische Luft = 1), berechnet: 0,0691, oder 0,0625 (Sauerstoffgas = 1). — Aequivalent-Volumen: 2. — 1 Volumen Wasserstoffgas = 1 Vol.-Atom ('H), also 1 Vol.-Atom: 6,25 (1 Vol.-Atom Sauerstoffgas = 100).

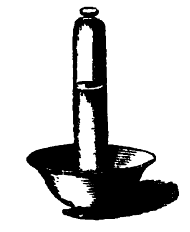
Der Wasserstoff ist, wie der Sauerstoff, ein gasförmiges Element, er ist ein farbloses, brennbares Gas ohne Geruch und Geschmack. Lange Zeit mit andern brennbaren Gasen verwechselt, wurde das Wasserstoffgas zuerst von Cavendish im Jahre 1766 genau beschrieben.

In der Natur findet sich der Wasserstoff nicht frei, wenigstens enthält die atmosphärische Luft keine nachweisbare Menge davon. Er macht einen Bestandtheil des Wassers aus, welches zu $^8/_9$ aus Sauerstoff und $^1/_9$ aus Wasserstoff besteht, und ist ein Bestandtheil fast aller organischen Körper. Der Name *Hydrogenium*, abgeleitet von ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge, bezieht sich darauf, dass der Wasserstoff, wenn er verbrennt, Wasser giebt.

Mit seltenen Ausnahmen wird der Wasserstoff immer aus Wasser abgeschieden. Bringt man z. B. die Metalle Kalium oder Natrium mit Wasser zusammen, so verbinden sich diese mit dessen Sauerstoff, sie werden in die Oxyde Kali und Natron verwandelt, und der Wasserstoff wird folglich frei.

Um auf diese Weise den Wasserstoff aus dem Wasser abzuscheiden, hat man nur nöthig, in einen umgekehrten, mit Wasser gefüllten Glascylinder oder eine Glasglocke, mit Hülfe einer Pincette, ein Stück Natrium zu bringen, Fig. 26. Das in dem Wasser aufsteigende und darauf schwimmende Metall verschwindet nach und nach, das entstehende Oxyd wird nämlich vom Wasser aufgelöst; das Glasgefäss füllt sich ganz mit Wasserstoffgas an, wenn eine nicht zu kleine Menge des Metalles genommen war *).

Fig. 26.



Die Zersetzung des Wassers durch Natrium oder Kalium ist eine Zersetzung durch Substitution (Seite XXI). Das Natrium tritt an die Stelle des Wasserstoffs, es deplacirt den Wasserstoff, weil die chemische Anziehung zwischen Natrium und Sauerstoff stärker ist als zwischen Wasserstoff und Sauerstoff.

*) Es gehört eine gewisse Gewandtheit dazu, das Natrium ohne weiteres unter den Glascylinder zu bringen; leicht gelingt dies aber, wenn man das Metall in ein Stückchen Papier wickelt.

Vor dem Versuche.	Nach dem Versuche.
Natrium.	Wasserstoff.
Wasserstoff + Sauerstoff.	Natrium + Sauerstoff.
Wasser.	Natriumoxyd.

Diese Zersetzung des Wassers macht wiederum recht deutlich, was man unter **Aequivalenten** der Körper versteht (Seite XXX der Einleitung). Das Wasser enthält auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff, wie später bewiesen werden wird, genau 8 Gewichtstheile Sauerstoff; bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium treten an die Stelle von 1 Gewichtstheil Wasserstoff 23 Gewichtstheile Natrium; 1 Gewichtstheil Wasserstoff wird also nicht durch 1 Gewichtstheil Natrium, sondern durch 23 Gewichtstheile Natrium deplacirt. 23 Gewichtstheile Natrium sind daher die Ersatzmenge, das Aequivalent für 1 Gewichtstheil Wasserstoff.

Da Natrium und Kalium sehr kostbare Metalle sind, so wird die Zersetzung des Wassers durch dieselben nicht ausgeführt, um Wasserstoffgas zu erhalten.

Wie Kalium und Natrium das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, so zersetzen es Eisen und viele andere Metalle in der Rothglühhitze. Daher bereitet man sich bisweilen Wasserstoffgas dadurch, dass man Wasserdampf durch ein, in einem Ofen liegendes und zum Rothglühen erhitztes, eisernes Rohr — ein Flintenlauf kann als solches dienen — leitet, in welchem sich ein Bündel von Eisendraht befindet, Fig. 27.

Fig. 27.



Die Retorte *a*, in welcher das Wasser durch eine Spirituslampe zum Sieden gebracht wird, kann von Glas oder aber von Kupfer sein. Im erstern Falle wird sie mittelst eines durchbohrten Korkes in dem eisernen Rohre befestigt, im letztern Falle ist sie, wie auch das Rohr selbst, mit einem Schraubengewinde versehen. Das entweichende Wasserstoffgas wird in eine pneumatische Wanne oder in einen Gasbehälter geleitet. Wenn der Versuch beendet werden soll, muss man das Gasleitungsrohr rasch aus dem Wasser bringen oder die Verbindung der Retorte mit dem Rohre öffnen, damit nicht Wasser in das Rohr und in die Retorte zurücktrete. Der Eisendraht, welcher in das Rohr gegeben wurde, findet sich an der Oberfläche in krystallinisches Eisenoxyduloxyd umgeändert.

Am gewöhnlichsten bereitet man das Wasserstoffgas durch Zusammenbringen von Zink mit verdünnter Schwefelsäure in einem Gasentbindungsgefässe. Das Zink wird zu diesem Zwecke entweder in dünne Stangen gegossen oder durch Eingiessen in bewegtes Wasser gekörnt (granulirt). Wendet man Zinkblech an, so schneidet man dies in kleine Stücke. Nachdem man das Zink in die Gasentbindungsflasche *a* (Fig. 28) gegeben hat, verschliesst man dieselbe mit einem durchbohrten Korke, durch welchen das Trichterrohr *b* und das Gasleitungsrohr *c* hindurchgehen. Das erstere, welches bis fast auf den Boden der Flasche hinabreichen muss, dient zum Eingiessen eines Gemisches aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser *).

Fig. 28.

Anstatt des Trichterrohrs *b* kann man auch ein gerades, nicht zu enges Rohr anwenden, und auf dasselbe einen kleinen, vor der Glasbläserlampe geblasenen Trichter stecken. Sollten die Glasröhren *b* und *c* nicht vollkommen dicht im Korke schliessen, so verkittet man sie mit über der Lampe erweichtem Siegellack, und mit diesem überzieht man auch zweckmässig den Kork, wenn derselbe wegen grosser Porosität keinen luftdichten Verschluss gewähren würde.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, wird die verdünnte Säure, in kleinen Antheilen, nach und nach, durch das Trichterrohr auf das Zink gegossen. Es entsteht heftiges Aufbrausen, in Folge des Entweichens von Wasserstoffgas, welches, wie das Sauerstoffgas, wenn es nicht in dem Maasse, als es sich entwickelt, verbraucht wird, entweder in Glascylindern oder in Glasglocken, mit Hülfe der pneumatischen Wanne, oder bei grösseren Mengen im Gasbehälter auf Seite 12 gezeichnete Weise aufgefangen werden kann. Das zuerst auftretende Gas enthält die Luft des Entbindungsgefässes, und darf daher nicht für reines Wasserstoffgas genommen werden. Eine Unze Zink bewirkt die Entwickelung von ohngefähr 600 Cubikzollen Wasserstoffgas.

Anstatt das Zink in der Gasentbindungsflasche *a* durch das Trichterrohr *b* mit verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen, bringt man wohl auch zuerst nur Wasser in die Flasche und giesst dann nach und nach

*) Bei dem Vermischen der Schwefelsäure mit dem Wasser muss man die Vorsicht brauchen, die Säure in einem dünnen Strahle in das Wasser zu giessen, während man dasselbe mit einem Glasstabe tüchtig umrührt.

die concentrirte Säure in kleinen Antheilen ein. Verfährt man auf diese Weise, so muss man die concentrirte Säure, nach dem Eingiessen, sofort mit der Flüssigkeit vermischen, denn bleibt sie als gesonderte Schicht am Boden der Flasche, so wird durch Einwirkung des Zinks auf dieselbe schweflige Säure gebildet, welche, im Entstehungsmomente mit Wasserstoff zusammentreffend, Schwefelwasserstoff giebt, das sich dem Wasserstoffgase beimengt (Fordos und Gélis).

Das Wasserstoffgas, welches auf angegebene Weise erhalten wird, rührt von der Zerlegung eines, mit der Schwefelsäure sehr innig verbundenen Antheils Wasser her, wie es das folgende Schema zeigt, in welchem die Gewichtsmengen in Aequivalenten angegeben sind.

Vor der Zerlegung.			Nach der Zerlegung.
49 concentrirte Schwefelsäure (schwefelsaures Wasser).	Wasserstoff . .	1	1 Wassersoff.
	Sauerstoff . .	8	
	Schwefelsäure .	40	
32,5 Zink	Zink . . .	32,5	80,5 schwefels. Zinkoxyd.

Schwefelsaures Wasserstoffoxyd und Zink geben also schwefelsaures Zinkoxyd und Wasserstoff; es findet, wie oben bei der Einwirkung des Natriums auf das Wasser, einfache Substitution statt, das Zink tritt an die Stelle des Wasserstoffs, es deplacirt den Wasserstoff; in Zeichen:

$$HO, SO_3 \text{ und } Zn \text{ geben } ZnO, SO_3 \text{ und } H,$$

oder:

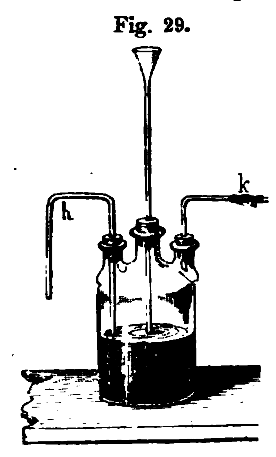
Zink (Wasserst. + Sauerst.) + Schwefels. geben: Wasserstoff (Zink + Sauerst.) + Schwefels.

Die Frage, wie bei dieser Abscheidung des Wasserstoffs aus dem Wasser die Säure wirkt, weshalb das Metall nicht allein das Wasser zersetzt, kann auf verschiedene Weise beantwortet werden. Man kann sagen die Säure wirkt durch das, was wir prädisponirendes Vereinigungsstreben nennen (Einleitung, Seite XXV). Die Schwefelsäure hat Neigung, sich mit einer starken Base zu verbinden; das Zink, mit welchem es zusammentrifft, ist keine Base, es kann sich nicht mit der Säure vereinigen. Nimmt aber das Zink Sauerstoff auf, so entsteht eine Base, das Zinkoxyd; die Säure veranlasst nun diese Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser, die Zersetzung des Wassers. Man kann auch annehmen, dass das Zink wenn es in Wasser gebracht wird, für sich allein schon das Wasser zersetzt, wie es das Kalium und Natrium thun, aber die Zersetzung kann nur einen Augenblick dauern, weil das entstehende Zinkoxyd nicht, wie Kaliumoxyd und Natriumoxyd, löslich in Wasser, sondern unlöslich in Wasser ist, weil also die, wenn auch noch so dünne Schicht des entstandenen Oxyds das darunter liegende Metall wie ein Firniss überzieht, und

die weitere Wirkung des Metalls auf das Wasser hindert. Giebt man nun aber dem Wasser einen Körper zu, der das entstehende Oxyd immer auflöst, und ein solcher ist die Schwefelsäure, so bleibt das Metall unausgesetzt mit dem Wasser in Berührung, und die Zersetzung desselben kann dann durch Zink eben so gut, wie durch Kalium und Natrium fortschreiten. Die grössere Menge Wasser, welche man zum Verdünnen der Schwefelsäure verwendet, hat einen gleichen Zweck zu erfüllen, sie muss nämlich das entstandene schwefelsaure Zinkoxyd auflösen, welches sonst das Metall überzieht und vor der fernern Einwirkung der Säure schützt.

Zur Darstellung von grösseren Quantitäten des Gases kann man einen grossen Kolben oder eine grosse sogenannte Woulf'sche Flasche anwenden, wie sie Fig. 29 abgebildet ist. Durch die Schenkelröhre *h* lässt sich die gesättigte Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, welche entsteht, von Zeit zu Zeit aus der Flasche entfernen, ohne dass man nöthig hat, den Apparat auseinander zu nehmen. Drückt man nämlich die Kautschukverbindung *k* mit den Fingern zusammen, um den Austritt des Gases zu verhindern, so wird die Lösung durch das Rohr *h* ausgetrieben, und es kann alsdann durch erneuetes Eingiessen von Schwefelsäure die Gasentwickelung wieder in geregelten Gang gebracht werden, vorausgesetzt, dass man Zink in hinreichender Menge, beim Zusammensetzen des Apparats, in die Flasche gab. Für die Bereitung sehr grosser Mengen von Wasserstoffgas lässt sich ein Schwefelsäureballon oder ein Fass mit bleiernem Gasleitungsrohre benutzen.

Fig. 29.

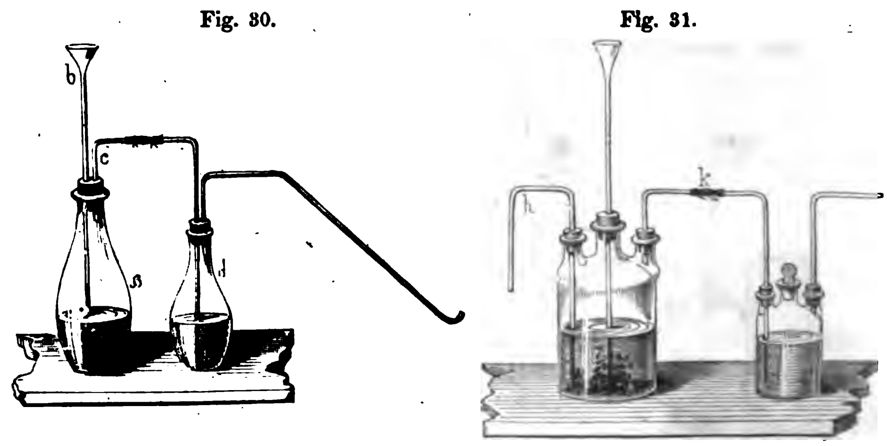


Nur bei Anwendung von vollkommen reinem Zink und von vollkommen reiner Schwefelsäure wird das erhaltene Wasserstoffgas rein sein. Bei Benutzung des gewöhnlichen Zinks des Handels und der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure besitzt das entweichende Wasserstoffgas einen eigenthümlichen Geruch, welcher dem reinen Gase nicht angehört, sondern von beigemengten fremden Gasen herrührt. Es kann nämlich dann enthalten: Stickstoffoxydgas und Stickstoffoxydulgas, wenn die Schwefelsäure mit Salpetersäure oder mit einer andern Verbindung des Stickstoffs und Sauerstoffs verunreinigt ist; ferner Schwefelwasserstoff, wenn das Zink Schwefelzink oder Schwefeleisen oder die Schwefelsäure schweflige Säure enthält (rauchendes Vitriolöl ist daher, wegen des Gehaltes an schwefliger Säure nicht anwendbar); endlich Phosphorwasserstoffgas, wenn in dem Zink Phosphor vorkommt, und Arsenwasserstoff, wenn das Zink Arsen oder, was sehr gewöhnlich, wenn die Schwefelsäure arsenige Säure enthält.

Ein für die meisten Zwecke hinreichend reines Gas erhält man bei Anwendung von Schwefelsäure, welche durch Erhitzen mit schwefelsau-

rem Ammoniak von den Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, und durch nachheriges Behandeln (im verdünnten Zustande) mit Schwefelwasserstoff von arseniger Säure befreit worden ist. Da bei heftiger Entwickelung des Gases leicht etwas Schwefelsäure übergerissen wird, so lässt man dasselbe meistens noch durch eine Flasche (Waschflasche) gehen, worin sich Kalkmilch oder Kalilauge befindet, durch welche die etwa mit übergerissene Schwefelsäure, auch das Schwefelwasserstoffgas, zurückgehalten werden, Fig. 30 und 31.

Fig. 30. Fig. 31.



Ist absolute Reinheit des Gases erforderlich, so wendet man zu seiner Darstellung möglichst reines Zink und möglichst reine Schwefelsäure an und bringt dann das entwickelte Gas, ausser mit Kalilauge noch mit anderen Substanzen zusammen, welche die Verunreinigungen, die sich noch darin finden können, zersetzen und zurückhalten, so mit Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von Quecksilberchlorid, wodurch Arsenwasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas zersetzt werden. Man giebt die Lösungen dieser Salze entweder, wie die Kalilauge, in Woulf'sche Flaschen (Waschflaschen), oder man füllt Uförmig gebogene Glasröhren (Fig. 32) mit Bimssteinstücken oder Glasstücken und benetzt diese mit den Lösungen. Wie leicht zu ersehen, wirken dergleichen Röhren weit kräftiger als Waschflaschen, weil sie dem durch sie hindurchgehenden Gase eine weit grössere Fläche der reinigenden Flüssigkeit oder Substanz darbieten, und weil das Gas längere Zeit damit in Berührung bleibt. Geht ein Gas rasch und in grossen Blasen durch eine Waschflasche, so ist eine vollständige Reinigung so gut wie unmöglich, denn nur die äussere Schicht der Blasen kommt dann mit dem Inhalte der Waschflaschen in Berührung.

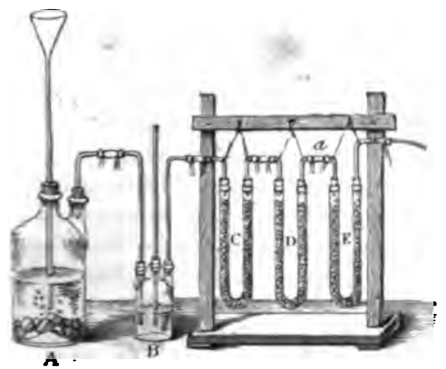
Fig. 32.

Das auf angegebene Weise gereinigte Gas ist aber nun noch feucht, das heisst es enthält noch Wasserdampf. Um es zu trocknen,

lässt man es schliesslich durch Uförmige Röhren gehen, die mit einer Substanz gefüllt sind, welche das Wasser zurückhält. Dergleichen Substanzen giebt es mehrere, nämlich: Chlorcalcium, Schwefelsäure, Kalihydrat und wasserfreie Phosphorsäure. Die am häufigsten angewandten sind Chlorcalcium *), das man in Stücken in die Röhren bringt, und concentrirte Schwefelsäure, mit welcher man Bimssteinstücken **), die in die Röhren gegeben sind, benetzt (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 26, S. 453 und 463). Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass auch andere Gase auf gleiche Weise getrocknet werden.

Fig. 33 stellt einen Apparat dar, wie er zur Bereitung von völlig reinem und trockenem Wasserstoffgas auf beschriebene Weise benutzt werden kann. Die Flasche *A* ist eine zweihalsige Gasentbindungsflasche, in welche Zink gegeben ist, und in welche verdünnte Schwefelsäure, durch das Trichterrohr, nach und nach eingegossen wird. Die Flasche *B* ist eine dreihalsige Woulf'sche Flasche, worin sich Kalilauge befindet. Die Röhre *C* enthält mit Quecksilberchloridlösung getränkte Bimssteinstücken, die Röhre *D* mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücken, die Röhre *E* endlich Chlorcalcium. Regnault leitete das Gas, welches er, zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, aus kochender Salzsäure durch

Fig. 33.



*) Das Chlorcalcium, ein aus Calcium und Chlor bestehendes Salz, wird in dem für diese Verwendung geeignetsten Zustande erhalten, wenn man die Lösung desselben (Kreide in Salzsäure gelöst) in einem eisernen Kessel, zuletzt bei ziemlich erhöhter Temperatur, eintrocknet, so dass eine poröse Salzmasse zurückbleibt, welche man dann in dem noch heissen Kessel zerschlägt, und hierauf sogleich in fest zu verschliessende Gefässe mit weiter Oeffnung bringt. Das Einfüllen in die Gefässe muss sogleich geschehen, weil das Salz mit der grössten Begierde aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, äusserst rasch feucht wird und zerfliesst. Das trockene Chlorcalcium kann auch in dem eisernen Kessel, oder in einem Tiegel, geschmolzen und dann auf ein Eisenblech ausgegossen werden, wo es zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrt. Da es aber in diesem Zustande nicht porös ist, so wirkt es nicht so kräftig.

**) Da der Bimsstein Chlormetalle enthält, welche Veranlassung geben zum Auftreten von Chlorwasserstoffsäure, sobald derselbe mit Schwefelsäure benetzt wird, so muss er erst vorbereitet werden. Man befeuchtet die Bimssteinstücken mit Schwefelsäure und glüht sie dann in irdenen, sogenannten hessischen Schmelztiegeln aus, wodurch alle Chlormetalle zerstört, das heisst in Schwefelsäure-Salze verwandelt werden, welche für unseren Zweck nicht schaden.

Zink entwickelte, zuerst durch eine Röhre, welche mit abwechselnden Schichten Glasstücken und stark befeuchtetem Kalihydrat gefüllt war, dann durch eine Röhre, welche Glasstücken enthielt, die mit einer heiss gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid benetzt waren, hierauf durch eine Röhre mit Kalihydrat und schliesslich durch eine Röhre, worin sich mit Schwefelsäure getränkter Bimsstein befand. Der Apparat hatte ausserdem die Einrichtung, dass er luftleer gemacht werden konnte, was die Reindarstellung des Gases sehr erleichterte.

Wie das Zink, wenn es mit verdünnter Schwefelsäure übergossen wird, Wasserstoffgas entwickelt, so thut dies auch das Eisen, und da dies Metall billiger als das Zink ist, so scheint es für die Bereitung des Gases geeigneter zu sein, als das Zink. Dies ist aber nicht der Fall. Auch das reinste Eisen des Handels enthält nämlich Kohlenstoff, welcher sich theilweise mit dem auftretenden Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen verbindet, die sich dem Wasserstoffe beimengen. Einer von diesen Kohlenwasserstoffen ist eine flüchtige, ölige Flüssigkeit von widrigem Geruche, und daher kommt es, dass das mittelst Eisen erhaltene Wasserstoffgas stets einen eigenthümlichen, widrigen Geruch besitzt. Lässt man das Gas durch Weingeist gehen, so wird das riechende Oel zurückgehalten, aber es kommt dann Weingeistdampf in das Gas. Da sich im Eisen sehr häufig auch Phosphor und Schwefel findet, so ist das durch Eisen entwickelte Wasserstoff im Allgemeinen viel unreiner, als das durch Zink entwickelte. — Nach Runge soll ein geruchloses Wasserstoffgas erhalten werden, wenn man Zink in Verbindung mit Eisen in Kalilauge auflöst. —

Sehr reines Wasserstoffgas resultirt auch bei der Zerlegung des Wassers durch eine galvanische Batterie, aber da dieser Weg, weil er zu kostspielig, zur Gewinnung von Wasserstoffgas nur ausnahmsweise eingeschlagen wird, so kann hier über diese interessante Zerlegung hinweg gegangen werden. Bei dem Wasser und der Luft werden wir darauf zurückkommen.

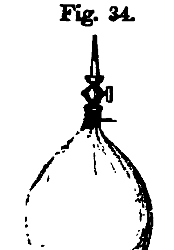
Das Wasserstoffgas ist farblos, geruchlos und geschmacklos. Es ist der leichteste Körper in der Natur; es ist sechzehnmal leichter, als Sauerstoffgas und ohngefähr $14^1/_2$ mal leichter, als atmosphärische Luft. Aus dem specifischen Gewicht des Sauerstoffgases berechnet sich sein specifisches Gewicht zu: 0,0691 $\left(\frac{1{,}1056}{16}\right)$, wenn man im Wasser, welches 2 Vol. Wasserstoffgas auf 1 Vol. Sauerstoffgas enthält, genau 1 Gewichtstheil Wasserstoff auf 8 Gewichtstheile Sauerstoff annimmt (siehe unten Wasser). Berzelius und Dulong fanden das specif. Gewicht früher 0,0688 bis 0,0689; Dumas und Boussingault später: 0,0691 bis 0,0695, also im Mittel: 0,06936. Die neusten Wägungen von Regnault ergaben das specif. Gewicht im Mittel: 0,06926 (Pogg. An. Bd. 65. S. 425.). 1 Liter (1000 CC.) wiegt hiernach bei 0° C. und $0^m{,}760$ B. 0,089578 Grm. (*Log.*: 0,089578 = 0,9522014 — 2).

Hiernach wiegen:

1 Par. Cubikzoll	0,02918	Preuss. Gran.	0,028608	Nürnb. Gran.
1 Rheinl. Cubikzoll	0,02634	„	0,025803	„
1 Par. Cubikfuss	50,423	„	49,434	„
1 Rheinl. Cubikfuss	45,478	„	44,587	„

Das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffgases lässt sich auf verschiedene Weise zeigen; so steigen z. B. Seifenblasen mit Wasserstoffgas gefüllt, in der Luft auf. Man füllt zuerst, um diesen Versuch anzustellen, eine Thierblase, welche mit einem Hahne und einer feinen Röhre versehen ist, wie es Fig. 34 erkennen lässt, mit Wasserstoffgas, indem

Fig. 34.



man dieselbe, von Luft entleert, das heisst, zusammengedrückt, an *e* des Gasbehälters Fig. 21 mit einem Kautschukröhrchen oder mit befeuchteter Blase befestigt, und dann die Hähne des Gasbehälters öffnet, oder indem man sie direct mit dem Gasleitungsrohr der Gasentwickelungsapparate Fig. 28 und Fig. 29 in Verbindung setzt. Taucht man dann die Röhre in Seifenwasser, so dass ein Tropfen in derselben zurückbleibt, so bilden sich beim vorsichtigen Oeffnen des Hahnes und Drücken der Blase Seifenblasen, welche sich von selbst ablösen, wenn sie eine gewisse Grösse erreichen, und welche, indem sie in die Höhe steigen, mittelst eines Wachsstocks, den man auf einem Stabe befestigt hat, entzündet werden können.

Das Wasserstoffgas kann bekanntlich, wegen seines geringen specifischen Gewichts, zur Füllung der Luftballons benutzt werden. Diese beginnen zu steigen, wenn das Gewicht des Stoffes, aus welchem sie angefertigt sind, und des Wasserstoffgases, zusammengenommen, geringer ist als das Gewicht eines gleichen Volumens Luft. Ein kleiner Ballon aus Goldschlägerhäutchen *) von 4 Zoll Durchmesser wog zusammengedrückt, das heisst leer, ohngefähr 5 Gran. Er fasste 33 C. Z. Wasserstoffgas, welche 1 Gran wiegen. Das Gewicht des Ballons und des Wasserstoffgases zusammen betrug daher 6 Gran. Ein dem Volumen des Ballons gleiches Volumen Luft wiegt ohngefähr $12^1/_2$ Gran, so dass die Steigkraft dieses Ballons durch $12^1/_2 - 6$, also durch $6^1/_2$ Gran ausgedrückt werden konnte.

Man füllt einen solchen kleinen Ballon auf dieselbe Weise wie die Blase aus dem Gasbehälter Fig. 21, indem man ihn, zusammengedrückt, mit seiner Oeffnung, in welcher gewöhnlich ein Stück von einem dünnen Federkiel befestigt ist, auf die Röhre des Hahns *e* steckt. Der gefüllte Ballon erhebt sich bis zur Decke des Zimmers. Bindet man an die Oeffnung desselben einen seidnen Faden, so bleibt die Oeffnung beim Aufsteigen nach unten gekehrt, und so kann man den Ballon bequem wieder

*) Man kauft dergleichen bei Mechanikern.

herabziehen. Er sinkt übrigens in Folge der Diffusion der Gase sehr bald wieder von selbst.

Die zu Luftschifffahrten bestimmten Luftballons werden aus gefirnisstem Seidenzeug angefertigt und tragen an einem über sie gebreiteten Netzwerke von Seilen die Gondel für den Luftschiffer. Das zur Füllung derselben, aus verdünnter Schwefelsäure mittelst Eisen oder Zink bereitete, nicht getrocknete Wasserstoffgas ist nur ohngefähr 8 mal leichter, als die atmosphärische Luft. Ein Ballon von 30 Fuss im Durchmesser würde über 14000 Cubikfuss Gas fassen können*), aber er darf nicht vollständig gefüllt werden, weil in dem Maasse, als beim Aufsteigen die Dichtigkeit der Atmosphäre geringer wird, das Gas im Ballon sich ausdehnt. In einer Höhe von ohngefähr 13000 Par. Fuss verdoppelt sich das Volumen des Gases. Nehmen wir an, dass der Ballon mit 8000 Cubikfuss Gas gespeist würde (was einem Durchmesser von 25 Fuss entspricht), so würde der Unterschied im Gewichte des Wasserstoffgases und der Luft, wenn ersteres 8mal leichter, als die letztere wäre, 600 Pfd. betragen. 8000 Cubikfuss Luft wiegen nämlich 687 Pfd., während 8000 Cubikfuss Wasserstoff im angenommenen Falle 86 Pfd. wiegen. Soviel als daher der Ballon im leeren Zustande, mit allem Zubehör, weniger wiegt als 600 Pfd., wird derselbe noch ausserdem zu tragen im Stande sein.

In einer Höhe von ohngefähr 12000 Fuss würde der Ballon bei der gegebenen Füllung, in Folge der Ausdehnung des Gases, doch noch zersprengt werden. Um einem solchen Unglücke vorzubeugen, befinden sich an den Luftballons Sicherheitsklappen, welche der Luftschiffer im nöthigen Falle öffnet, oder gehen von dem Ballon ab Schläuche in die Gondel, aus denen der Luftschiffer das Gas beliebig ausströmen lässt. Damit der Ballon nur mit mässiger Geschwindigkeit aufsteige, nimmt der Luftschiffer so viel Sand als Ballast mit, dass die Steigkraft nur wenige Pfunde beträgt; Erhebung des Ballons wird dann durch Auswerfen von Ballast, Senkung desselben durch Ausströmenlassen von Gas bewerkstelligt.

In neuerer Zeit wird das Wasserstoffgas zur Füllung der Luftballons so gut wie nicht mehr angewandt. Man benutzt dazu das leichte Steinkohlengas, welches in Städten, die mit Kohlengas beleuchtet werden, leicht zu erhalten ist, und compensirt das grössere specifische Gewicht desselben durch grössere Ballons. Ein Ballon von 3 Fuss Durchmesser, mit Kohlengas gefüllt, war nach Green, dem bekannten Luftschiffer, welcher dies Gas zuerst benutzte, 11 Unzen leichter, als die atmosphärische Luft; mit Wasserstoff gefüllt, war er 17 Unzen leichter, aber die Kosten der Füllung betrugen mehr, als das Zwanzigfache.

Leslie fand, dass in Wasserstoffgas erzeugte Töne äusserst schwach

---

*) $V = \frac{D^3 \pi}{6}$, wo V den Inhalt, D den Durchmesser, π die Zahl 3,1416 (Verhältniss des Durchmessers zum Umfange) bezeichnet.

waren, und weit schwächer, als der Dichtigkeit desselben im Verhältnisse zur Dichtigkeit der atmosphärischen Luft entsprach.

Das Wasserstoffgas kann ohne Unbequemlichkeit eingeathmet werden, wenn es mit einer grossen Menge Luft gemischt ist, es wirkt keineswegs nachtheilig, aber es kann nicht, wie das Sauerstoffgas, das Athmen unterhalten, und daher stirbt ein in dasselbe gebrachtes Thier sehr bald an Erstickung.

Eben so wenig kann das Wasserstoffgas das Verbrennen unterhalten; es ist vielmehr, wie schon oben gesagt, selbst höchst brennbar. Zieht man von einem aufrechtstehenden, mit Wasserstoffgas gefüllten Glascylinder die bedeckende Glasplatte ab und nähert man der Mündung desselben in demselben Augenblicke eine brennende Wachskerze (Wachsstock), so schlägt eine hohe Flamme empor, weil das in dem Cylinder enthaltene Gas, wegen des geringen specifischen Gewichts, schnell in die Höhe steigt. Wartet man, nach dem Abziehen der Glasplatte, mit der Annäherung des brennenden Lichtes nur einige Augenblicke, so findet keine Entzündung statt, weil alles Gas entwichen ist. Zieht man die Glasplatte von dem Cylinder, indem man denselben umgekehrt, mit der Mündung nach unten, hält, so bleibt das Gas längere Zeit darin. Steckt man dann eine, auf einem umgebogenen Drahte befestigte, Wachskerze von unten in den Cylinder, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze selbst verlischt oberhalb der brennenden Gasschicht, weil das Wasserstoffgas, wie erwähnt, das Brennen nicht unterhalten kann, Fig. 35. Beim Herabsenken entzündet sich die Kerze wieder an dem brennenden Gase, und so kann das Verlöschen und Entzünden wiederholt gezeigt werden, wenn der Schenkel des Drahtes, welcher die Kerze trägt, hinreichend lang ist, um diese hoch genug in den Cylinder hinaufzubringen.

Fig. 35.

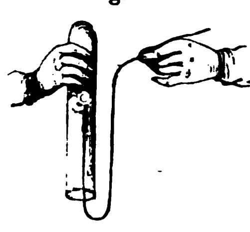
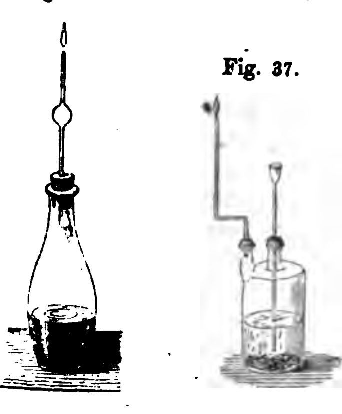


Fig. 36. Fig. 37.



Lässt man das Gas aus einer engen Röhre ausströmen, so brennt es, angezündet, mit kleiner, äusserst wenig leuchtender Flamme. Man benutzt, um dies zu zeigen, die in Fig. 36 und 37 abgebildeten Apparate. Der Apparat Fig. 37 gestattet das Nachgiessen von Schwefelsäure, ohne dass man, wie es bei Fig. 36 geschehen muss, die Flamme auszulöschen braucht. Die Kugel an der Ausströmungsröhre von Fig. 36 bezweckt die Verdichtung des Wasserdampfs, der sich, wegen der Erwärmung des Inhalts der Flasche,

reichlich dem Gase beimengt. Damit das verdichtete Wasser zurückfliessen könne, ohne die untere Oeffnung der Röhre zu verstopfen, ist die Röhre hier schräg abgeschnitten, was in gleichen Fällen immer geschehen muss. Aus später einleuchtenden Gründen muss man mit dem Anzünden des ausströmenden Gases einige Zeit warten, nämlich so lange, dass man sicher sein kann, es sei alle Luft durch das entwickelte Gas aus der Flasche verdrängt.

Die geringe Leuchtkraft der Wasserstoffgasflamme ist dem Mangel eines starren Körpers in derselben zuzuschreiben, denn es entsteht bei der Verbrennung des Wasserstoffs nur Wasser, das bei der hohen Temperatur dampfförmig in die Luft entweicht. Gase und Dämpfe leuchten aber selbst bei der höchsten Temperatur nur wenig (Seite 34). Die Entstehung von Wasser bei der Verbrennung lässt sich erkennen, wenn man einen kalten Porzellanteller oder eine kalte Glasglocke über die Flamme hält, welche mit einem Thau von Feuchtigkeit beschlagen.

Aus der schwachen Leuchtkraft der Wasserstoffgasflamme darf man keineswegs auf eine nicht sehr hohe Temperatur derselben schliessen. Die Temperatur der Wasserstoffgasflamme ist sehr hoch, hält man in die schwachleuchtende kleine Flamme eine Schlinge oder Spirale aus höchst feinem Platindraht, so werden diese bis zum anfangenden Weissglühen erhitzt und strahlen dann viel Licht aus. Der Wasserstoff giebt bei dem Verbrennen mehr Wärme, als irgend ein anderer Körper, bei gleichem Gewichte, giebt (Seite 33).

Wodurch die Gestalt der Flamme bedingt ist, wird deutlich, wenn man den Vorgang bei der Verbrennung des Gases unter den angegebenen Umständen näher ins Auge fasst. Das aus der engen Oeffnung mit einer gewissen Kraft, das heisst unter einem Drucke, der stärker ist, als der Druck der Atmosphäre, ausströmende Gas dehnt sich zunächst bis zu dem Volumen unter dem Drucke der Atmosphäre und, wenn das Gas angezündet ist, auch durch die Wärme aus. Die cylindrische Gassäule verbrennt jetzt nur an der Oberfläche, denn nur zu dieser hat der zum Verbrennen nöthige Sauerstoff der Luft Zutritt. Während dies geschieht, setzt aber das im Innern der Säule befindliche Gas den Weg nach aufwärts fort, schiebt sich gleichsam aus dem dickeren Cylinder ein dünnerer heraus. Die Oberfläche dieser dünneren Gassäule verbrennt nun natürlich ebenfalls, es schiebt sich wieder eine noch dünnere heraus und dies geht fort, bis der Durchmesser des Gasstroms so gering geworden ist, dass er vollständig durch den Sauerstoff der Luft verbrannt wird. Fig. 38 veranschaulicht diesen Vorgang.

Fig. 38.

Es kann nicht auffallen, dass sich die Verbrennung des Wasserstoffgases, wie sie in Fig. 36 und 37 vorgeht, nicht in die Gasentwickelungsgefässe fortpflanzt. In den Gasentbindungsgefässen befindet sich nur der brennbare Körper, das Wasserstoffgas, es fehlt darin der zum Ver-

brennen erforderliche Sauerstoff. Erst wenn das Gas an die Luft tritt und angezündet, das heisst hinreichend stark erhitzt wird, sind alle Bedingungen zur Verbrennung vorhanden. Wenn aber das Wasserstoffgas vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft gemengt wird, dass der Sauerstoff derselben zu dessen Verbrennung hinreicht, wo dann jedes Theilchen des Gases von der zu seiner Verbrennung erforderlichen Menge Sauerstoffgas umgeben ist, so verbrennt dasselbe, nach dem Anzünden, plötzlich durch seine ganze Masse hindurch und es entsteht das, was man eine Explosion oder Detonation oder Verpuffung nennt. Die Explosion ist, wie leicht erklärlich, am heftigsten, wenn das Wasserstoffgas mit nicht mehr und nicht weniger Luft vermischt wird, als zu seiner Verbrennung erforderlich ist; es ist dies der Fall bei dem Verhältnisse von 2 Vol. Wasserstoffgas und 5 Vol. Luft.

Man darf nicht wagen, das explosive Gasgemisch in Glasgefässen zu entzünden, man würde Gefahr laufen, durch die umhergeschleuderten Glasscherben beschädigt zu werden. Deshalb hat man sich auch zu hüten, wie schon oben angegeben, das aus einem Gasentbindungsgefässe ausströmende Wasserstoffgas früher zu entzünden, als die Luft des Gefässes vollständig durch dasselbe verdrängt worden ist.

Mit Hülfe der sogenannten elektrischen Pistole Fig. 39 kann der Versuch ohne Gefahr ausgeführt und zugleich bewiesen werden, dass selbst ein elektrischer Funke das explosive Gasgemenge entzündet. Hält man die Mündung der Pistole einige Augenblicke über eine Oeffnung, aus welcher Wasserstoffgas strömt, so entsteht in der Pistole das explosive Gemisch; verschliesst man dann sogleich die Oeffnung, dieselbe immer nach unten haltend, mit einem Korke, und nähert man hierauf dem Kügelchen *a* den Knopf einer geladenen Leidner Flasche, so erfolgt, beim Ueberspringen des Funkens, Entzündung des explosiven Gemisches, und der Kork wird mit heftigem Knalle herausgetrieben. Der Knall bei Detonationen dieser Art rührt von der Erschütterung her, welche die atmosphärische Luft durch die plötzliche Ausdehnung der gasförmigen Producte, in unserm Falle des Wasserdampfes, erleidet; die Ausdehnung wird durch die hohe Temperatur, welche bei ihrer Bildung stattfindet, verursacht. Durch diese Detonationen lassen sich, wenn sie rasch auf einander folgen, eigenthümliche Töne hervorbringen. Hält man, wie es Fig. 40. zeigt, über eine kleine Wasserstoffgasflamme einen Glascylinder, so entsteht eine Reihe schwacher Verpuffungen, indem sich das aufsteigende Gas mit der Luft des Cylinders mischt. Diese Verpuffungen erfolgen so schnell auf einander, dass

Fig. 39.

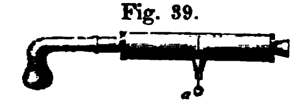
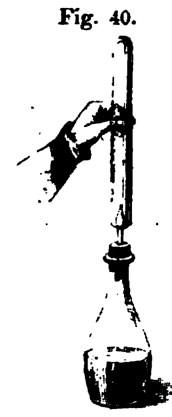


Fig. 40.



durch dieselben ein ununterbrochener Ton hervorgebracht wird, welcher höher oder tiefer ist, je nach der Grösse des Cylinders und je nachdem man den Cylinder tiefer oder höher hält (chemische Harmonika).

In dem explosiven Gasgemisch von 2 Vol. Wasserstoffgas und 5 Vol. atmosphärischer Luft enthalten die 5 Vol. Luft 1 Vol. Sauerstoff, nämlich die Menge, welche zum Verbrennen von 2 Vol. Wasserstoffgas erfordert wird; die 4 Vol. Stickstoffgas der Luft haben an der Explosion keinen Theil, sie schwächen die Explosion, weil sie die Temperatur erniedrigen, indem sie mit erwärmt werden müssen. Wird daher das Wasserstoffgas, anstatt mit atmosphärischer Luft, mit reinem Sauerstoffgas gemengt und entzündet, so ist die Explosion weit heftiger, und zwar am heftigsten, wenn man genau 2 Vol. Wasserstoffgas auf 1 Vol. Sauerstoffgas nimmt, das Verhältniss, in welchem sich die beiden Gase verbinden. Man nennt dies Gemisch Knallgas.

Die heftige Explosion, welche beim Entzünden des Gemisches aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas stattfindet, kann mit Hülfe des Fig. 41 abgebildeten kleinen Apparates gezeigt werden. Auf die Glocke *a* ist die mit einem Hahne versehene messingene Fassung *b* gekittet, und auf diese das enge Rohr *c* geschraubt, welches sich oben zu einem kleinen, flachen Schälchen ausbreitet. Man lässt in die Glocke, auf der Brücke der pneumatischen Wanne, 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas treten — welches Verhältniss man am sichersten erhält, wenn man einen kleinen Cylinder oder eine kleine Flasche einmal mit Sauerstoffgas und zweimal mit Wasserstoffgas gefüllt, anwendet — und stellt die Glocke dann auf den Boden der Wanne oder in ein anderes tiefes Gefäss mit Wasser. Bringt man hierauf concentrirte Seifenlösung auf das Schälchen, so bildet sich auf demselben, beim sehr vorsichtigen Oeffnen des Hahns *b*, eine Seifenblase, welche, wenn sie nach dem Verschliessen des Hahnes entzündet wird, mit dem heftigsten Knalle explodirt. Der Versuch kann natürlich so oft wiederholt werden, bis das Wasser ausserhalb und innerhalb der Glocke gleich hoch steht.

Fig. 41.

Man kann auch zur Anstellung des Versuchs in die, oben Seite 51 erwähnte Rinderblase aus dem Gasbehälter 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas treten lassen (der Index an den Gasbehältern giebt die Menge der Gase an), und dann auf a. a. O. beschriebene Weise Seifenblasen bilden. Diese steigen noch, wie die mit reinem Wasserstoffgase gefüllten Seifenblasen in die Höhe und explodiren, angezündet, äusserst heftig. Am einfachsten ist der Versuch auf die Weise auszuführen, dass man Seifenlösung auf einen Teller oder in eine Untertasse giesst, die Mündung der Röhre der mit dem Knallgase gefüllten Rinderblase in die Lösung eintaucht und dann die Blase, nachdem der Hahn geöffnet, vorsichtig drückt. Es entstehen auf der Oberfläche der Seifenlösung Seifenblasen, welche, angezündet, äusserst heftig explodiren. Man hüte sich, die Blasen

in zu grosser Menge zu bilden, die Explosion könnte für die Gehörwerkzeuge nachtheilig sein. Zum Anzünden bedient man sich eines langen Wachsstocks oder eines Wachsstockstücks, das man auf einen Holzstab oder Glasstab geklebt hat.

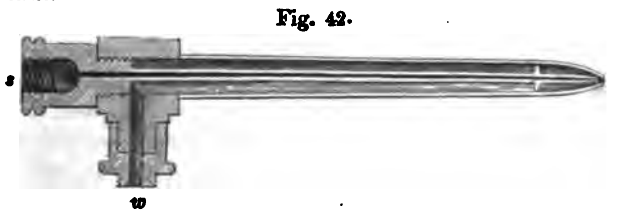
Böttger hat gezeigt, dass man mit Knallgas gefüllte Harzblasen darstellen kann, wenn man die erwärmte Röhre an der Rinderblase in ein geschmolzenes Gemisch von Harz und etwas Terpentin oder Talg eintaucht und dann verfährt, wie bei Bildung von Seifenblasen. Lässt man die entstandenen Harzblasen auf einen mit Lycopodium bestreuten Teller fallen und von hier auf die flache Hand gleiten, so können sie auf dieser ohne Gefahr durch Anzünden zum Explodiren gebracht werden. Die Röhre an der Rinderblase darf für diesen Versuch nicht zu enge sein, oder man befestigt an derselben den Kopf einer irdenen Pfeife, wie sie von Kindern benutzt werden, um Seifenblasen zu machen. — Dass die elektrische Pistole (Fig. 39) auch mit Knallgas gefüllt werden könne, braucht wohl kaum gesagt zu werden.

Es wurde oben angeführt, dass die Flamme des Wasserstoffgases, obgleich äusserst wenig leuchtend, doch sehr heiss sei. Verbrennt das Wasserstoffgas, anstatt in atmosphärischer Luft, in Sauerstoffgas, so entsteht dabei eine der höchsten Temperaturen, welche überhaupt durch Verbrennung hervorgebracht werden können.

Die Verbrennung des Wasserstoffgases durch Sauerstoffgas wird am besten auf die Weise ausgeführt, dass man in eine Wasserstoffgasflamme einen Strom Sauerstoff leitet, oder dass man die beiden Gase in Röhren von den Gasbehältern aus nach der Ausströmungsröhre leitet und sie erst unmittelbar an der Ausströmungsöffnung sich vermischen lässt.

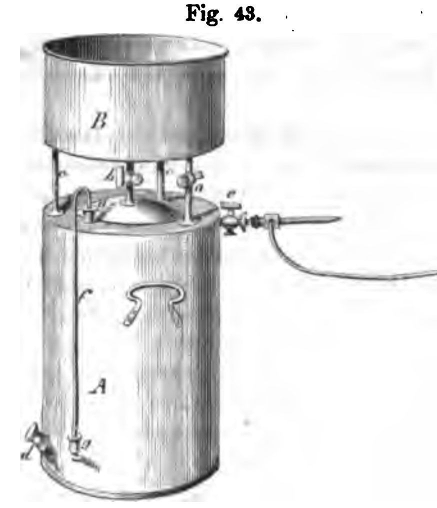
Für die erst erwähnte Einrichtung des sogenannten Knallgasgebläses, Hydroxygengasgebläses oder Oxy-Hydrogengasgebläses, benutzt man sehr zweckmässig das Ansatzrohr von Maugham, bei welchem sich die Röhre für das Sauerstoffgas innerhalb der für das Wasserstoffgas bestimmten Röhre befindet, so dass das Sauerstoffgas in die Mitte der Wasserstoffgasflamme tritt. Fig. 42 zeigt dies Ansatzrohr im Durchschnitt.

Fig. 42.



Man schraubt dasselbe mit *s* an den mit Sauerstoff gefüllten Gasbehälter *A*, Fig. 43 (f. S.) und setzt *w* durch ein Rohr von Kautschuk oder Gutta-Percha mit einem zweiten Gasbehälter, der Wasserstoffgas enthält, in Verbindung. Man lässt nun zuerst Wasserstoffgas einströmen und ausströmen, zündet dieses an und öffnet dann den Hahn des Gasbehälters

Fig. 43.



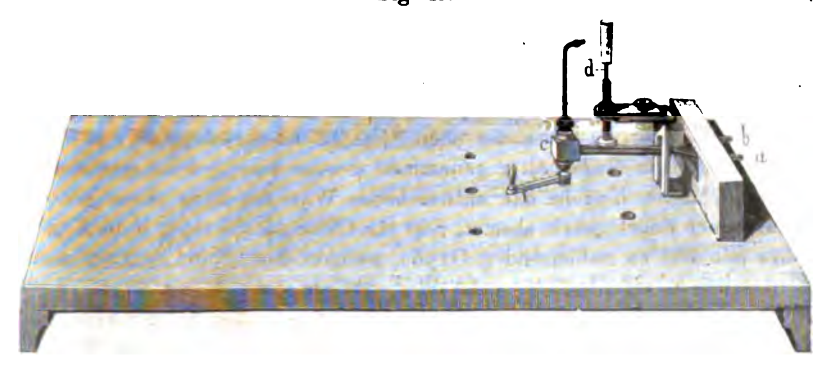
A, damit Sauerstoffgas in das Innere der Wasserstoffgasflamme trete. Die anfangs sehr grosse Wasserstoffgasflamme zieht sich, sobald das Sauerstoffgas eintritt, ungemein zusammen, weil nun die Verbrennung in einem weit kleinern Raume vor sich geht; man stellt den Hahn für das Sauerstoffgas so, dass von dem Gase nicht mehr zuströmt, als eben erforderlich, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen; dann ist weder von dem einen noch dem andern Gase ein Ueberschuss vorhanden, die Hitze daher am grössten. Zu der zweiterwähnten Einrichtung des Knallgasgebläses kann man den Fig. 44 abgebildeten Hahn benutzen. Die beiden Röhren *r* und *s* leiten, die eine das Wasserstoffgas, die andere das Sauerstoffgas, in dem gehörigen Verhältnisse aus Gasbehältern zu der weitern Röhre *L*, an welche eine Spitze aus Platin angeschraubt ist, aus der das Gasgemenge ausströmt. Beim Anzünden des Gases würde eine Explosion der gemischten Gase in der Röhre *L* erfolgen können; um diese zu verhüten, ist diese Röhre mit über einander liegenden Scheibchen von dichtem Metallgewebe gefüllt, deren wärmeentziehende Wirkung das Zurücktreten der Flamme unmöglich macht. Wenn das Rohr *L* sehr kurz genommen wird und das angeschraubte Ausströmerohr eng und mehrere Zoll lang ist, hat man ebenfalls keine Explosion zu fürchten (siehe unten).

Fig. 44.

In der kleinen, kaum sichtbaren Knallgasflamme schmelzen die schwierigst schmelzbaren Substanzen, wie Pfeifenthon, Thonerde, Kieselsäure und Platin mit Leichtigkeit, und letzteres verdampft selbst unter Funkensprühen. Die Flamme selbst leuchtet äusserst schwach, weil kein starrer Körper in derselben vorhanden ist; bringt man aber eine von den in der Flamme nicht schmelzenden Erden, z. B. ein Stück Kreide, das durch die Hitze in gebrannten Kalk verwandelt wird, in dieselbe, so wird dasselbe intensiv heiss, und leuchtet mit einem Lichte, welches hinsichtlich der Weisse und des Glanzes mit dem Sonnenlichte verglichen werden kann. Das Licht ist so intensiv, dass selbst die Flamme einer Kerze als Schatten auf einer hellen Wand sichtbar wird. Bei hinreichendem Vorrathe von Gas kann man dies Licht mehrere Stunden hindurch unterhalten, man

muss nur Sorge tragen, den Kreidecylinder oder Kalkcylinder langsam zu drehen, damit eine und dieselbe Stelle seiner Oberfläche nicht lange der Wirkung der Flamme ausgesetzt bleibt, denn das Ausstrahlungsvermögen des Kalkes vermindert sich bald, wahrscheinlich in Folge einer Zusammensinterung der Theilchen durch die Hitze. Bei einem Versuche Drummond's, welcher dies Licht als Signallicht benutzte und nach welchem es den Namen Drummond's Licht führt, wurde das Licht in den Brennpunkt eines parabolischen Scheinwerfers gesetzt, und war dann in einer Entfernung von funfzehn Meilen sichtbar. Drummond's Licht erleidet bekanntlich die interessante Anwendung zu den Hydro-Oxygengas-Mikroskope und den Nebelbildern, den *dissolving views*, welche zuerst in England dargestellt, jetzt fast überall auf dem Continente gezeigt sind. Der Apparat dazu ist eine sehr vollkommene Laterna magica, in welcher das Licht mit Hülfe der in Fig. 45 abgebildeten Vorrichtung, die

Fig. 45.



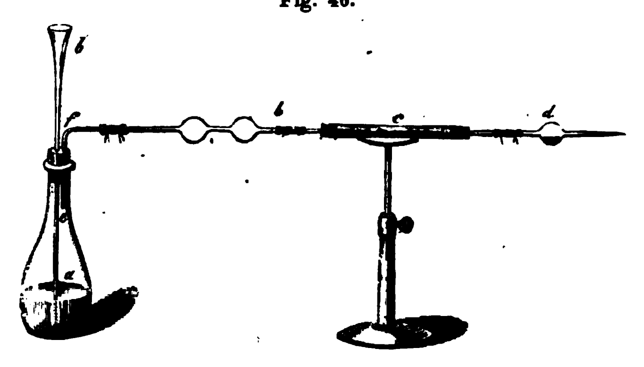
auch als Knallgasgebläse für andere Zwecke zu benutzen ist, erzeugt werden kann. *a* und *b* sind die Röhren, welche das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas aus den Gasbehältern in den kleinen Behälter *c* leiten, an welchen die enge und lange Röhre angeschraubt ist, aus der das Gas ausströmt. Der Stift *d*, welcher den Kreidecylinder trägt, erhält, aus oben angegebenen Grunde, durch ein Uhrwerk eine langsame spiralförmige Drehung*).

Das Vereinigungsstreben des Wasserstoffs zum Sauerstoff ist ausseror-

*) Die Nebelbilder, welche auf dem Continente gewöhnlich gezeigt werden, sind in Hinsicht auf Schönheit und Grösse nicht zu vergleichen mit denen, welche man in London in dem Royal Polytechnic Institution sieht. Die Fläche, auf welcher die Bilder erscheinen, ist 29 Fuss lang und 27 Fuss hoch, und, ohngeachtet dieser bedeutenden Grösse, sind die Bilder am Rande eben so scharf, als in der Mitte. Die beiden Apparate zur Erzeugung der Bilder befinden sich hinter den Zuschauern und über denselben. Das Verschwimmenlassen der Bilder erfordert bekanntlich zwei Apparate. Während der eine Apparat ein Bild zeigt, ist die Linsenöffnung des andern Apparates mit einem Schirm bedeckt; soll ein neues Bild an die Stelle treten, so zieht sich, durch einen

dentlich gross, so dass viele Metalloxyde, wenn sie in Wasserstoffgas erhitzt werden, ihren Sauerstoff an den Wasserstoff abtreten. Man benutzt daher das Wasserstoffgas zur Reduction von Metalloxyden, indem man es, getrocknet, über die in einer Kugelröhre befindlichen und durch eine Spirituslampe erhitzten Oxyde gehen lässt. Fig. 46 zeigt

Fig. 46.



einen hierzu gebräuchlichen Apparat. *a* ist die Gasentbindungsflasche, statt deren natürlich auch die oben Seite 47 beschriebene Woulf'sche Flasche oder ein Gasbehälter genommen werden kann; *b* ist eine Kugelröhre, in deren Kugeln das entweichende Wasserstoffgas einen grossen Theil seiner Feuchtigkeit absetzt, *c* ist ein Chlorcalciumrohr, *d* die Kugelröhre mit dem zu reducirenden Oxyde, welches durch eine Spirituslampe, je nachdem es erforderlich, mehr oder weniger stark erhitzt wird. Nach H. Rose lässt sich für manche Fälle die Reduction der Metalloxyde sehr zweckmässig in einem Porzellantigel ausführen. Man leitet das Wasserstoffgas mittelst einer Röhre durch eine Oeffnung im Deckel des Tiegels zu den darin erhitzten Oxyden.

Das zu Reductionen zu benutzende Wasserstoffgas muss frei sein von Arsen-, Phosphor- und Kohlen-Wasserstoffgas, weil diese zur Bildung von Arsen-, Phosphor- und Kohlen-Metallen Veranlassung geben, und selbst Schwefelwasserstoffgas kann in einigen Fällen nachtheilig sein. Reine Materialien müssen daher zur Bereitung desselben genommen werden oder man muss es, wie oben Seite 48 angegeben, reinigen.

Wenn man das Gewicht des zu reducirenden Oxyds genau bestimmt, nämlich die Kugelröhre *d* zuerst leer und dann mit dem Oxyde wägt, so zeigt natürlich der Gewichtsverlust, welchen dasselbe nach beendetem Versuche erleidet, die Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs an. Die Zusammensetzung aller Oxyde, welche durch Wasserstoffgas reducirbar

---

einfachen Mechanismus, dieser Schirm in dem Maasse von der Oeffnung weg, als sich vor die Oeffnung jenes Apparates ein gleicher Schirm vorschiebt. Die Linsen für die Apparate haben 10 und 6 Zoll Durchmesser; die äusserst sauber auf Glas gemalten Bilder sind 6½ Zoll hoch.

sind, kann auf diese Weise mit grosser Genauigkeit ermittelt werden. Erdmann und Marchand fanden z. B. das Kupferoxyd, bei der Reduction durch Wasserstoff, in 100 bestehend aus: 79,86 Kupfer und 20,14 Sauerstoff. Nimmt man im Kupferoxyd 1 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Kupfer oder 1 At. Sauerstoff auf 1 At. Kupfer an, so wiegt 1 Aeq. und 1 At. Kupfer 31,7, wenn das Gewicht von 1 Aeq. und 1 At. Sauerstoff = 8 gesetzt wird, denn: 20,14 : 79,86 = 8 : 31,7.

Auch viele Schwefelmetalle und Chlormetalle werden durch Wasserstoffgas auf gleiche Weise wie die Oxyde reducirt, indem die gasförmigen Verbindungen Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff entstehen.

Von anderen Anwendungen des Wasserstoffs wird an anderen Orten die Rede sein.

Verbindungen des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff ist fähig, mit Sauerstoff zwei Verbindungen zu bilden, nämlich Wasser und Wasserstoffsuperoxyd.

Wasser, Wasserstoffoxyd.

Formel: HO oder H_2O. — Zeichen auch: Aq. — Aequivalent: 9 oder 112,5. — Zusammensetzung in 100: Wasserstoff 11,11, Sauerstoff 88,88. — Specif. Gewicht 1,000; — Specif. Gew. des Dampfes: 0,622 oder 0,5625; — 2 Vol. Wasserdampf = 1. Aequivalent; Aequivalent-Volumen: 2.

2 Vol. Wasserstoffgas	0,1382	oder	0,125
1 Vol. Sauerstoffgas	1,1056	»	1,000
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Wasserdampf	1,2438	oder	1,125.

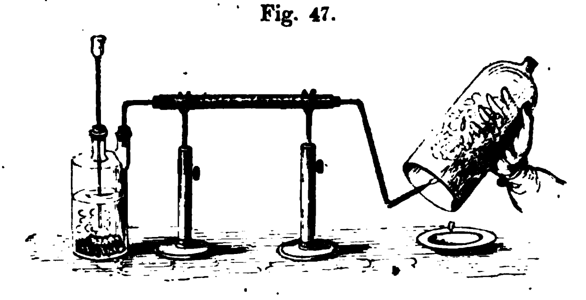
Lavoisier bewies im Jahre 1783, dass das Wasser eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff sei. Schon früher hatten Pristley, Cavendish und Watt beobachtet, dass bei der Verbrennung der brennbaren Luft (des Wasserstoffgases) in Lebensluft, in reiner Luft (in Sauerstoffgas) Wasser entstehe, aber sie erkannten nicht den wahren Vorgang bei der Bildung des Wassers. Sie glaubten, nach der damals geltenden Ansicht über die Verbrennung, dass das Wasser in den Gasen mit dem Phlogiston verbunden sei, bei der Verbrennung daher nur abgeschieden werde (Berzelius, Jahresbericht, 20. Jahrg. S. 43.).

Als man die Zusammensetzung des Wassers erkannt hatte, wurde von Cavendish, Lavoisier und Anderen Wasserstoffgas verbrannt in Apparaten, welche die Aufsammlung des entstandenen Wassers gestatteten, um darzuthun, dass das erhaltene Wasser genau so viel wiege, wie

die verbrauchten Gase. Versuche dieser Art jetzt noch anzustellen, ist sehr überflüssig, aber interessant ist es noch immer, das bei dem Verbrennen des Wasserstoffgases in Sauerstoffgas gebildete Wasser zu zeigen.

Es kann dies, nach Regnault, mit Hülfe des Fig. 47 abgebildeten

Fig. 47.



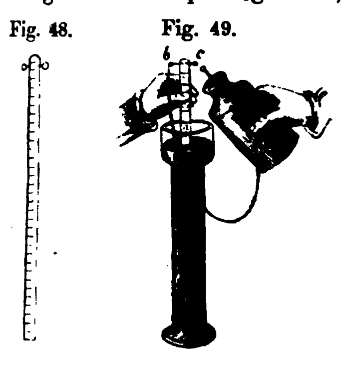
Apparates geschehen. Das in dem Gasentbindungsgefässe entwickelte Wasserstoffgas wird, um es zu trocknen, durch ein mit Chlorcalcium, Kalihydrat oder schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllte Röhre geleitet, und an der Ausströmöffnung der gebogenen engen Glasröhre angezündet. Hält man dann über die Flamme, schwach geneigt, eine geräumige tubulirte, das heisst oben mit einer Oeffnung versehene Glasglocke, so verdichtet sich an den Wänden derselben der Wasserdampf, und das sich bildende Wasser rinnt in die darunter gestellte Schale.

Humboldt und Gay-Lussac ermittelten im Jahre 1805, dass sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas genau in dem Verhältnisse von 2 Maasstheilen (2 Vol.) Wasserstoffgas und 1 Maasstheil (1 Vol.) Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen. Die beiden Gase können aber, in diesem Verhältnisse gemengt — das Gemenge ist das früher erwähnte Knallgas — beliebig lange in einem Glasgefässe aufbewahrt werden, ohne dass Wasserbildung stattfindet, und selbst allmälig verstärkter, endlich hoch gesteigerter Druck kann sie nicht erzwingen. Degen zersetzte Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre, durch den elektrischen Strom, in solcher Menge, dass das auftretende Gasgemisch einen Druck von 150 Atmosphären ausübte (wie das eingeschlossene Manometer zeigte), also selbst diesen Druck erlitt, ohne dass die Wiedervereinigung der Gase zu Wasser erfolgte.

Wir haben oben Seite 55 gesehen, dass die chemische Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas plötzlich, unter heftiger Detonation stattfindet, bei der Berührung mit einer Flamme oder mit einem glühenden Körper und beim Hindurchgehen des elektrischen Funkens (a. a. O.). Um die Wasserbildung unter diesen Umständen zu zeigen, und um zu beweisen, dass die Gase in dem angegebenen Verhältnisse sich verbinden, lässt man die Vereinigung über Quecksilber in einer graduirten Glasröhre vor sich gehen. Man bedient sich dazu der in Fig. 48 abgebilde-

ten sogenannten Verpuffungsröhre, einer graduirten, starken, 14 bis 16 Zoll langen Röhre, in welche zwei mit Oehren versehene Platindrähte so eingeschmolzen sind, dass die Spitzen derselben sehr genähert einander gegenüber stehen, aber sich nicht berühren. Die vollkommen trockene Röhre wird mit Quecksilber gefüllt, und, die Oeffnung mit dem Finger verschlossen, in den, als pneumatische Quecksilberwanne dienenden, starken Glascylinder Fig. 49 gebracht. Man lässt dann ein Wenig Sauerstoffgas in die Röhre treten, und bestimmt das Volumen desselben genau, wobei man die Röhre so tief in das Quecksilber des Cylinders hinabdrückt, dass das Quecksilber in ihr gleich hoch steht wie im Cylinder. Hierauf berechnet man, bis zu welchem Theilstriche die Röhre sich mit Gas füllt, wenn das Doppelte vom Volumen des Sauerstoffs an Wasserstoff in die Röhre kommt, und bis zu diesem Theilstriche lässt man dann vorsichtig Wasserstoffgas eintreten. Angenommen, man habe $2^1/_2$ C. C. Sauerstoffgas eintreten lassen, so müssen 5 C. C. Wasserstoffgas dazu gebracht werden, und die Röhre wird also bis zu $7^1/_2$ C. C. mit Wasserstoffgas zu füllen sein. Wie es Fig. 49 zeigt, lässt man nun mit Hülfe einer Leidener Flasche (statt der auch der Deckel eines Elektrophors dienen kann) einen elektrischen Funken durch das Gasmenge hindurchschlagen, welcher die chemische Vereinigung herbeiführt. Da das Volumen des gebildeten Wassers ungefähr 2000 Mal kleiner ist, als das Volumen der Gase, aus denen es entstanden, so füllt sich die Röhre, nach der Verpuffung, bis oben hin mit Quecksilber und die Glaswand der Röhre beschlägt nur mit einem Hauch von Feuchtigkeit.

Fig. 48. Fig. 49.



Wie leicht zu ersehen, muss das Maassverhältniss bei dem Füllen der Röhre mit dem Gase auf das Genaueste beobachtet werden, wenn der Versuch vollkommen gelingen soll, das heisst, wenn nach der Verpuffung weder von dem einen noch dem andern Gase ein Rückstand bleiben soll. Hat man gefüllte Gasbehälter, so leitet man aus diesen die Gase durch sehr enge Gasleitungsröhren in die Verpuffungsröhre. Man kann aber auch das Sauerstoffgas durch Erhitzen von chlorsaurem Kali in dem mit sehr engen Gasleitungsröhren versehenen kleinen Kölbchen Fig. 50 entwickeln und direct in die Verpuffungsröhre leiten und auf gleiche Weise Wasserstoffgas in dem ähnlichen Apparate Fig. 51 aus verdünnter Schwefel-

Fig. 50.

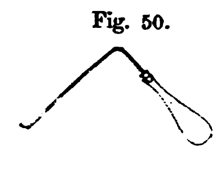
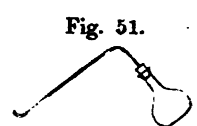


Fig. 51.



säure und Zink darstellen, und nach und nach in kleinen Blasen zu dem Sauerstoffgase treten lassen.

Wir haben oben gesehen, dass der elektrische Funken in der elektrischen Pistole das Gemenge aus atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas zur Explosion bringt. Daraus ergiebt sich, dass der elektrische Funken ein Gemisch aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auch dann entzündet, wenn diesem Stickstoffgas beigemengt ist. Eben so erfolgt auch die Entzündung, wenn andere Gase gleichzeitig vorhanden sind und wenn die beiden Gase nicht genau in dem Verhältnisse von 2 : 1 zu einander stehen, sondern das eine oder andere davon im Ueberschusse sich befindet. In allen diesen Fällen hört aber die Wirkung des elektrischen Funkens auf, erfolgt also die Vereinigung der beiden Gase nicht, wenn die Menge der vorhandenen fremden Gase zu gross, oder der Ueberschuss an Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas zu beträchtlich ist. Die Entzündung kann sich dann nicht mehr durch das ganze Gas fortpflanzen.

Ausser durch eine Flamme und den elektrischen Funken wird die chemische Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser auch noch durch andere Umstände herbeigeführt.

Erhitzt man das Gemisch aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in einem Gefässe, welches eine Quantität zerstossenes Glas oder irgend ein scharfes Pulver enthält, so beginnen die beiden Gase, bei einer Temperatur, welche nicht über 345° C. liegt, sich nach und nach ohne Explosion zu verbinden. Die Gegenwart von Metallen veranlasst dieselben sich bei niederer Temperatur zu vereinigen, und Gold, Platin, Iridium und ähnliche edle Metalle bewirken diese langsame Verbrennung bei der niedrigsten Temperatur.

Döbereiner machte im Jahre 1824 die merkwürdige Entdeckung, dass frisch bereiteter Platinschwamm, das ist metallisches Platin im Zustande sehr grosser Zertheilung, rothglühend wird, wenn man einen Strahl von Wasserstoffgas in der Luft auf denselben leitet, indem das Metall die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft veranlasst. Von dem glühenden Platin wird dann das ausströmende Wasserstoffgas entzündet. Hält man z. B. mittelst einer Pincette ein Stückchen Platinschwamm in den, aus der Röhre des Gasentbindungsgefässes Fig. 52 hervortretenden Wasserstoffgasstrom, so wird der Platinschwamm augenblicklich glühend und das Gas entzündet, wie durch eine genäherte Flamme.

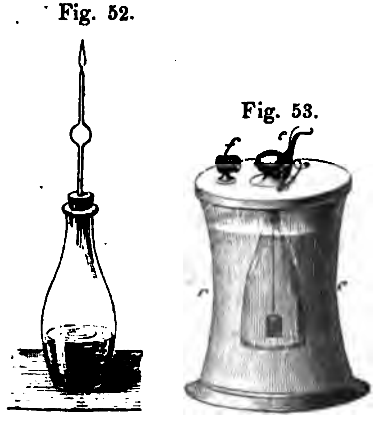


Fig. 52. Fig. 53.

Diese Eigenschaft des Platinschwammes hat man zur Darstellung

der bekannten Feuerzeuge benutzt, Fig. 53. Durch Einwirkung des Zinkblockes, welcher in der Glocke *b* hängt, auf die verdünnte Schwefelsäure, die sich in dem Gefässe *c* befindet, wird die Glocke *b* mit Wasserstoffgas erfüllt. Beim Oeffnen des Hahnes *e*, welcher mit der Glocke in Verbindung steht, strömt das Wasserstoffgas, in Folge des Drucks der Flüssigkeitssäule, auf den Platinschwamm *f*, der es, nachdem er selbst glühend geworden, entzündet. Die für die Füllung dieser Zündmaschinen zu benutzende Schwefelsäure muss möglichst reine englische Schwefelsäure sein, da die fremden Gase, welche dem aus unreiner Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffgase beigemengt sind, so namentlich das Schwefelwasserstoffgas und Arsenwasserstoffgas, die zündende Kraft des Platinschwammes sehr rasch zerstören. Auch Ammoniakgas vernichtet die Zündkraft des Schwammes, und deshalb bleibt derselbe nicht lange wirksam in einem Zimmer, wo Taback geraucht wird. Durch Ausglühen in dem angezündeten Gasstrome lässt sich die Wirksamkeit in einigen Fällen wieder herstellen. Staub, welcher sich nach längerer Zeit in namhafter Menge auf dem Schwamme abgelegt hat, macht denselben unwirksam, indem die beim Glühen zurückbleibenden unorganischen Stoffe einen Ueberzug auf dem Platin bilden.

Bringt man Platinschwamm in Knallgas, so wird er glühend und macht das Knallgas augenblicklich explodiren. Man kann sich, um dies zu zeigen, des oben Fig. 49 abgebildeten Apparats bedienen. Lässt man ein Stückchen Platinschwamm durch das Quecksilber hindurch zu dem Gasgemenge treten, so erfolgt Explosion desselben, wie beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens. Kugeln, aus einem Teige von Platinschwamm und einer reichlichen Menge Pfeifenthon gebildet und geglüht, in denen also das wirksame Platin durch einen unwirksamen Körper gleichsam verdünnt ist, bewirken allmälig, ohne Explosion, die chemische Vereinigung der beiden Gase zu Wasser. Auch dieser Versuch kann in dem fraglichen Apparate angestellt werden; man kann aber hier recht wohl eine grössere Menge des Gasgemenges in die Röhre bringen, auch eine weitere Röhre anwenden. Durch längeres Liegen an der Luft verlieren die Kugeln die Wirksamkeit, aber durch Ausglühen in der Spiritusflamme werden sie wieder wirksam.

Die Wirkung des Platinschwammes und der Platinthonkugeln ist, wie die des elektrischen Funkens, nicht auf das reine Gemisch aus 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas beschränkt, sondern sie äussert sich auch, wenn das eine oder andere der beiden Gase im Ueberschusse vorhanden ist, oder wenn den beiden Gasen fremde Gase, z. B. Stickstoffgas, beigemengt sind. Die Wirkung der Platinthonkugeln geht sogar noch weiter, als die des elektrischen Funkens, das heisst, dieselben wirken noch vereinigend auf Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in einem Gasgemenge, in welchem der elektrische Funken keine Verbindungen einzuleiten im Stande ist. Je mehr sich übrigens das Verhältniss der beiden Gase von dem Verhältnisse 2 : 1 entfernt, oder je

grösser die Menge der fremden Gase, desto reicher müssen die Platinthonkugeln an Platin sein, desto weniger hat man aber auch ein Erglühen derselben und eine Explosion in Folge dieses Erglühens zu befürchten.

Man glaubte anfangs, das Platin könne nur im höchst fein zertheilten Zustande die im Vorstehenden besprochene Wirkung auf das Knallgas ausüben. Faraday beobachtete zuerst, dass eine Platte von Platin, wenn ihre Oberfläche den höchsten Grad von Reinheit zeigt, die Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas unter den nämlichen Erscheinungen, wie sie der Platinschwamm hervorruft, veranlassen könne, dass der schwammige Zustand des Platins zwar die Wirkung erhöhe, aber keineswegs nothwendig sei. Feiner Platindraht entzündet einen Strom Wasserstoffgas, wenn er gelinde erwärmt in dasselbe gebracht wird, wie es der Platinschwamm thut.

Jacobi hat sogar gefunden, dass unter Wasser befindliche Platinplatten das über dem Wasser befindliche Knallgas zu Wasser verdichten. Es verschwindet z. B. das durch Zersetzung des Wassers in einem Voltameter erhaltene Gas wieder, wenn es längere Zeit über den Platinplatten stehen bleibt. Poggendorf hat dies bestätigt. (Pogg. Annalen Bd. 70. S. 105 und 201).

Die Theorie dieser Wirkung des Platins ist im Allgemeinen noch dunkel. So lange als man glaubte, dass nur das fein zertheilte Platin wirke, suchte man die Wirkung durch eine Verdichtung der Gase in den Poren zu erklären. Diese Erklärung musste natürlich, nach Faraday's Beobachtungen, aufgegeben werden. Die Wirkung ist eine von den Wirkungen der Flächen, sie ist nicht auf Platin allein beschränkt, und auch andere Gase werden durch dieselbe afficirt.

Nach Versuchen von De la Rive (Pogg. Ann. 46. 489) überzieht sich vollkommen reines Platin an der Luft oder beim Zusammentreffen mit Sauerstoff mit einer dünnen Oxydsicht. De la Rive fand nämlich, dass vollkommen gereinigte Platinflächen, welche sogleich nach der Reinigung mit den Polen einer Volta'schen Säule in Verbindung gesetzt wurden, genau 2 Vol. Wasserstoffgas auf 1 Vol. Sauerstoffgas lieferten, während die mit dem negativen Pole in Verbindung gebrachte Platinfläche nicht mehr die erforderliche Menge Wasserstoffgas gab, wenn man die Flächen, nach dem Abscheuren und Waschen, an der Luft trocknen liess, ehe man sie in die zu zersetzende Flüssigkeit eintauchte. Auch gewahrte er, dass bei Anwendung von vorher getrocknetem Platin, von dem Augenblicke an, wo die Fläche mit dem negativen Pole verbunden und die Kette geschlossen wurde, einige Secunden verstrichen, bevor sich das Wasserstoffgas zeigte, während die Entwickelung dieses Gases sogleich erfolgte, wenn die Fläche beim Einbringen in die Kette vollkommen blank war. Im ersteren Falle wird nämlich der Wasserstoff, welcher sich zu entwickeln beginnt, zur Desoxydation des an der Oberfläche des Platins befindlichen Oxyds verwandt. Wahrscheinlich findet

daher beim Zusammentreffen des Platins mit Wasserstoffgas und Sauerstoffgas oder Luft abwechselnde Oxydation und Reduction statt, und die in Folge des chemischen Processes freiwerdende Wärme erhitzt das Platin unter günstigen Umständen bis zum Erglühen.

Man hat nie nöthig, das Wasser, für irgend eine Verwendung desselben, aus seinen Bestandtheilen zusammenzusetzen. Das in der Natur vorkommende Wasser ist zwar niemals vollkommen rein, sondern enthält mehr oder weniger von den Substanzen aufgelöst, mit denen es in Berührung kam, aber es gelingt, durch einen sehr einfachen Process, nämlich durch Destillation, vollkommen reines Wasser aus dem natürlichen Wasser darzustellen. Weiter unten wird davon die Rede sein.

Das Wasser ist geruchlos und geschmacklos, in dünnen Schichten erscheint es ungefärbt, in dickeren Schichten hat es, nach Bunsen, eine blaue Farbe. Es ist 773mal schwerer (dichter) als atmosphärische Luft von 0°; bei 15°,5C. ist es 819mal schwerer als Luft von derselben Temperatur. Das specif. Gewicht desselben wird gleich 1 gesetzt.

Unter gewöhnlichen Umständen gefriert es, wenn es unter 0° C. und R. (32° F.) abgekühlt wird; bei vollkommener Ruhe kann es aber selbst in niederer Temperatur den flüssigen Zustand behalten. Das Eis indess kann nicht über 0° erwärmt werden ohne zu schmelzen. Daher giebt der Schmelzpunkt des Eises einen Fundamentalpunkt für die Thermometerscala ab. Das Gefrieren des Wassers ist eine wirkliche Krystallisation. Die Krystallform des Eises ist ein Rhomboëder, welches nahe dem des isländischen Doppelspathes gleich ist. An dem Schnee erkennt man deutlich als Grundform die sechsseitige Säule, und an den Eisblumen der Fenster lassen sich die Winkel der Krystalle messen.

Das Wasser zieht sich, wie andere Flüssigkeiten, beim Erkalten zusammen, aber, abweichend von andern Flüssigkeiten, erfolgt die Zusammenziehung nur bis zur Temperatur von + 4° C., unterhalb welcher dann wieder Ausdehnung stattfindet. Es besitzt daher die grösste Dichtigkeit, das grösste specifische Gewicht bei + 4° C. Die Ausdehnung beim Erkalten unter + 4° C. dauert fort bis zum Gefrieren, mag dies, wie im gewöhnlichen Falle, bei 0° oder bei niederer Temperatur erfolgen. Das entstandene Eis ist ebenfalls leichter als das Wasser, aus welchem es sich bildet, das Eis schwimmt bekanntlich auf Wasser, es hat, nach Brunner, bei 0° das specif. Gewicht: 0,916, dehnt sich aber nicht, wie das flüssige Wasser, bei weiterem Erkalten aus, sondern zieht sich dabei, wie andere starre Körper zusammen und zwar stärker als jeder andere bekannte starre Körper. Der Ausdehnungscoefficient ist 0,0000375 oder $^1/_{26700}$, wonach das specif. Gewicht bei — 16° C.: 0,919, bei — 20° C.; 0,910. (Pogg. Ann. Bd. 64. S. 113; siehe auch Struve in Pogg. Ann. Bd. 66. S. 298 und O. fort. S. 302; ferner Marchand im Journ. für prakt. Chem. Bd. 35. S. 254.)

Tabellen über die Ausdehnung des Wassers, über das Volumen und specif. Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen sind im ersten Theile mehrere gegeben (siehe Ausdehnung der Körper); die folgende kleine Tabelle von Despretz, welche zugleich die fortdauernde Ausdehnung unter 0° C. zeigt, mag hier eine Stelle finden.

Temperaturen.	Volume (wahre).	Dichten (wahre).	Temperaturen.	Volume (wahre).	Dichten (wahre).
+ 17° C.	1,0012067	0,998893	+ 3° C.	1,0000083	0,999999
16	1,0010215	0,998988	2	1,0000331	0,999963
15	1,0008751	0,999125	1	1,0000730	0,999924
14	1,0007146	0,999338	0	1,0001269	0,999862
13	1,0005862	0,999345	— 1	1,0002138	0,999786
12	1,0004724	0,999636	2	1,0003077	0,999692
11	1,0003598	0,999730	3	1,0004222	0,999581
10	1,0002684	0,999831	4	1,0005619	0,999441
9	1,0001879	0,999901	5	1,0006987	0,999351
8	1,0001216	0,999908	6	1,0009184	0,999098
7	1,0000708	0,999919	7	1,0011354	0,998885
6	1,0000309	0,999977	8	1,0013734	0,998644
5	1,0000082	0,999999	9	1,0016311	0,998603
4	1,0000000	1,000000			

Von welcher Wichtigkeit die Ausdehnung des Wassers, beim Erkalten unter 4° C. und beim Gefrieren, für die Oeconomie der Natur ist, dies wurde ebenfalls schon im ersten Bande besprochen (a. a. O.). Wäre das Eis schwerer als Wasser, so würde die im Winter an der Oberfläche des Wassers entstehende Eisschicht zu Boden sinken; eine neue Schicht würde sich wieder bilden, welche bald wieder einer andern Platz machen würde, und so würden, bei anhaltender Winterkälte, Teiche, Flüsse und Bäche ausfrieren, kein Tropfen Wasser bliebe während des Winters darin flüssig. Da aber das Eis leichter ist als Wasser, also auf dem Wasser schwimmt, so schützt es das darunter befindliche Wasser vor der Berührung mit der erkaltenden Luft und eben so schützt die kältere, leichtere, also obere Wasserschicht, die wärmere, schwerere, untere Wasserschicht.

Das Gewicht von einem Cubikcentimeter (1 CC.) Wasser, bei dem Punkte seiner grössten Dichtigkeit (4°,1 C.) und bei 0m,760 B. im Vacuo bestimmt, ist die Einheit des französischen Gewichts, ist das Gramme, 1 CC. Wasser, unter den angegebenen Umständen, also = 1 Grm.; 1 Grm. = 16,420 Grane des Preuss. Medicinalgewichts (log. 16,42 = 1,2153732) = 16,1 Grane des Nürnberger Medicinalgewichts (log. 16,1 = 1,2068259).

Hiernach wiegen:

	Grammen.	Preuss. Grane.	Nürnb. Grane.
1 Par. Cubikzoll . . .	19,836 . .	325,7 . .	319,4
1 Rheinl. Cubikzoll . .	17,891 . .	293,8 . .	288,1
1 Engl. Cubikzoll . .	16,381 . .	269 . .	264,5
1 Par. Cubikfuss . . .	34236,6 . .	561541 . .	552008
1 Rheinl. Cubikfuss . .	30915,6 . .	507647 . .	497881 *)

Ein Rheinl. (Preuss.) Cubikfuss Wasser wiegt bei 4°,1 C. 66,1 Preuss. Pfunde; bei 18°,75 C. 66 Pfunde. Ein Cubikzoll, bei letzterer Temperatur 1²/₉ Loth.

Das Wasser ist elastisch und zusammendrückbar; durch den Druck einer Atmosphäre wird es, nach Oersted, um 45 Milliontel, nach Regnault, ohngefähr um 47 Milliontel seines Volumens zusammengedrückt.

Bei 0m,760 (760mm) Barometerstand kann das Wasser nur unterhalb 100° C. (80° R. 212° F.) tropfbar flüssig bleiben; wird es bis zu dieser Temperatur erhitzt, so siedet es, so verwandelt es sich in Gas oder, wie man gewöhnlich sagt, in Wasserdampf. Man hat bekanntlich die Temperatur, bei welcher das Wasser unter dem angegebenen Drucke siedet, als zweiten Fundamentalpunkt der Thermometerscala angenommen. Der Siedepunkt des Wassers ist wie der jeder andern flüchtigen Flüssigkeit von dem Drucke abhängig, unter welchem es sich befindet, er steigt, wenn dieser Druck grösser wird, fällt, wenn dieser geringer wird. Setzt man einen Glasballon, worin sich etwas Wasser befindet, mit einer Handluftpumpe in Verbindung und lässt man diese gehörig wirken, so siedet das Wasser schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und mittelst einer sehr kräftigen Luftpumpe kann es selbst unter einer Eisdecke zum Sieden gebracht werden.

Da der Luftdruck bald grösser, bald geringer ist, wie es der wechselnde Barometerstand zeigt, so kann auch das Wasser an ein und demselben Orte nicht stets bei derselben Temperatur sieden, und da der Luftdruck mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt, so muss das Wasser an höher liegenden Orten bei niedererer Temperatur sieden als an tiefer liegenden. Auf dem Brocken siedet das Wasser bei ohngefähr 98°,2 C.; auf dem Montblanc (423mm,7 B.) bei 84°,4 C.; auf dem Gipfel des Pichincha (430mm,3 B.) bei 84,8 C.; in Quito (546mm,6 B.) bei 91° C. (siehe unten).

Der Wasserdampf ist farblos durchsichtig, wie die atmosphärische Luft, was man beim Kochen von Wasser in einem nur theilweise damit

---

*) Log. 19,836 = 1,2974541; log. 17,891 = 1,2526346; log. 16,381 = 1,2143404; log. 1728 (12³) = 3,2375437. Diese Logarithmen kommen in Anwendung, wenn das Gewicht von Cubikzollen und Cubikfussen der Gase zu berechnen ist; man hat dann nur noch den Logarithmus des Gewichts von 1 CC. des Gases aufzuschlagen. (Siehe z. B Seite 18 und 51.)

gefüllten Glaskolben deutlich wahrnehmen kann. Strömt der Wasserdampf in die Luft, so bilden sich Bläschen, welche Luft einschliessen, es entsteht Nebel oder das, was man in der gewöhnlichen Sprache Dampf nennt. Durch eine Linse von 1 Zoll Brennweite erkennt man diese Bläschen über der dunkeln Oberfläche von heissem Thee und Kaffee, gemengt hier und da mit einem soliden Tropfen, welcher von den Bläschen sehr absticht.

Das specif. Gewicht des Wasserdampfs ist, aus der Zusammensetzung berechnet: 0,622 (atmosph. Luft = 1), der Wasserdampf ist also leichter als Luft. Bei 100° C., dem Siedepunkte des Wassers unter gewöhnlichen Umständen, ist hiernach das specif. Gewicht: 0,455 und 1 Vol. Wasser liefert daher fast genau 1700 Vol. Wasserdampf von 100° C.; 1 Cubikfuss Wasser 1700 Cubikfuss solchen Dampfes.

Der Siedepunkt des Wassers ist der Punkt, wo gar kein Wasser im tropfbarflüssigen Zustande bestehen kann, aber wie alle flüchtigen Körper, verdampft auch das Wasser unterhalb des Siedepunktes, also bei Temperaturen, wo es flüssig ist, ja selbst im starren Zustande, als Eis, verdampft es. Die Verdampfung erfolgt im lufterfüllten Raume so gut als im luftleeren, und die Menge des Dampfes, welche sich in einem Raume bilden kann, ist gleich, mag der Raum luftleer oder lufterfüllt sein; der Verdampfung des Wassers wird also nur durch Wasserdampf (Wassergas) nicht durch ein anderes Gas eine Gränze gesetzt. Das Abtrocknen der Erde nach gefallenem Regen, das Trocknen gescheuerter Zimmer, das Trocknen der Wäsche beweisen die Verdampfung des Wassers unter dem Siedepunkte in der atmosphärischen Luft.

Die Menge von Wasserdampf, welche sich in einem gewissen Raume bildet, ist um so grösser, je höher die Temperatur, und sie ist für jede Temperatur eine bestimmte Menge. Ist so viel Wasserdampf vorhanden, als der Temperatur nach vorhanden sein kann, so heisst der Raum (oder die Luft oder das Gas) mit Wasserdampf gesättigt, und es kann dann keine weitere Verdunstung von Wasser in diesem Raume oder in der Luft oder in dem Gase stattfinden. Zur Zeit des Regens ist die Luft fast mit Wasserdampf gesättigt; bei den trockenen Ostwinden ist sie oft weit von der Sättigung entfernt und dann verdampft Wasser rasch in derselben und trocknen feuchte Körper sehr schnell. Die Hygrometrie beschäftigt sich mit der Ermittelung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft (siehe im ersten Theile).

Der Wasserdampf, welcher sich unterhalb des Siedepunktes bildet, übt, wie der Dampf bei dem Siedepunkte oder über dem Siedepunkte, einen Druck auf die Umgebung aus. Man nennt diesen Druck die Tension des Wasserdampfes. Lässt man z. B. in ein Barometer, oder zu einem über Quecksilber befindlichen trockenen Gase ein wenig Wasser treten, so wird das Quecksilber um einen gewissen Betrag herabgedrückt, der die Tension des Wasserdampfes bei der stattfindenden Temperatur repräsentirt.

Der Chemiker muss die Tension des Wasserdampfes bei dem Messen der Gase kennen, wenn diese feucht sind, er hat die Tension des Wasserdampfes bei der stattfindenden Temperatur von dem Barometerstande in Abrechnung zu bringen. Im ersten Bande sind ausführliche Tabellen über die Tension gegeben, die folgende kleine Tabelle, welche bei dem Messen der Gase häufig Anwendung erleidet, mag hier eine Stelle finden.

Temperatur.	Spannkraft in Millimet.	Temperatur.	Spannkraft in Millimet.
0°	4,6	11°	9,8
+ 1	4,9	12	10,4
2	5,3	13	11,1
3	5,6	14	11,9
4	6,1	15	12,7
5	6,5	16	13,5
6	7,0	17	14,4
7	7,5	18	15,3
8	8,0	19	16,3
9	8,5	20	17,4
10	9,1		

Ist z. B. das Volumen eines Gases über Wasser, oder über Quecksilber bei Gegenwart von etwas Wasser, zu 20 CC. abgelesen worden, und ist der Barometerstand: 744^{mm},4 und die Temperatur 17° C., so hat man, bei der Reduction des Volumens auf den Normaldruck, von 744^{mm},4 abzuziehen: 14^{mm},4, als die Tension des Wassers bei 17° C. Um ein, der Verminderung des Druckes um diesen Betrag entsprechendes Volumen wird nämlich das Volumen des Gases durch den vorhandenen Wasserdampf vergrössert. Die Vergrösserung erfährt man natürlich leicht, wenn man das Volumen bei 730^{mm} (744,4 — 14,4) berechnet. 20 CC. unter 744^{mm},4 B. sind 19,6 unter 730^{mm}; das Gas besteht also bei 17° C. gleichsam aus 19,6 CC. trockenem Gase und 0,4 CC. Wasserdampf; 19,6 CC. trockenes Gas sind durch darin verdampftes Wasser, durch Wasserdampf, in 20 CC. feuchtes Gas verwandelt worden. Beim Experimentiren über Quecksilber kann das Gas nur dann als vollkommen feucht angenommen werden, wenn noch etwas tropfbarflüssiges Wasser vorhanden ist. (Siehe übrigens im ersten Theile).

Die Tabelle über die Spannkraft des Wasserdampfes ist natürlich auch die Tabelle über den Siedepunkt des Wassers unter verschiedenem Drucke, also eine Tabelle, welche zum Höhenmessen mittelst des Thermometers dienen kann. Die Tension des Wasserdampfes bei 84°,4 C. ist 423^{mm}; siedet daher das Wasser an einem Orte bei 84°,4 C. (Montblanc), so ist der Barometerstand daselbst 423^{mm}, und aus diesem lässt sich die

Höhe berechnen (siehe oben). Stellt man ein Gefäss mit Wasser unter die Glocke der Luftpumpe und vermindert nun den Druck auf 4^{mm},6 B., so wird das Wasser bei 0^0 sieden. Nach der Tabelle beträgt nämlich die Tension des Wasserdampfes bei 0^0 C. 4^{mm}6.

Wird die atmosphärische Luft unter die Temperatur abgekühlt, bei welcher der darin vorhandene Wasserdampf sämmtlich als solcher bestehen kann, so zeigt sich zuerst dieselbe Erscheinung, welche sich zeigt, wenn der Dampf von siedendem Wasser in die Luft tritt (siehe oben); es entstehen mit Luft erfüllte Bläschen. Der Nebel und die Wolken sind solche Bläschen. Nach Versuchen, welche de Saussure mit dem Nebel auf den Gipfeln hoher Berge angestellt hat, beträgt der Durchmesser $^1/_{4500}$ bis $^1/_{2780}$ Zoll, bisweilen finden sich aber Bläschen von der Grösse einer Erbse dazwischen. Gewöhnlich werden die Bläschen durch Zusammentreffen zu soliden Tropfen verdichtet, welche als Regen niederfallen. (Siehe Atmosphäre.)

Einige Substanzen nehmen mit grosser Begierde die Feuchtigkeit aus der Luft und den Gasen auf, verdichten also den Wasserdampf. Es gehören hierher die Substanzen, welche man zum Trocknen der Gase verwendet: Chlorcalcium, Kalihydrat, concentrirte Schwefelsäure. Sind die Substanzen starr, wie Chlorcalcium und Kalihydrat, so lösen sie sich in dem Wasser der Luft auf, wenn sie hinreichend lange mit der Luft in Berührung bleiben, man nennt sie deshalb zerfliessliche Substanzen.

Wie bei dem Verflüssigen jedes anderen starren Körpers und bei dem Verdampfen jedes anderen flüchtigen Körpers wird auch bei dem Schmelzen des Eises und dem Verdampfen des Wassers Wärme latent. Um 1 Pfd. Eis von 0^0 zu schmelzen, das heisst, in Wasser von derselben Temperatur von 0^0 zu verwandeln, sind 79 Wärmeeinheiten erforderlich (Seite 33). Bringt man nämlich 1 Pfd. Eis von 0^0 C. und 1 Pfd. Wasser von 79^0 C. zusammen, so entstehen 2 Pfd. Wasser von 0^0. Um 1 Pfd. Wasser von 100^0 C.; also siedend heisses Wasser, in Dampf von 100^0, also von derselben Temperatur zu verwandeln, bedarf man 540 (genauer 537) Wärmeeinheiten; leitet man nämlich den Dampf von 1 Pfd. siedendem Wasser in 5,4 Pfd. Wasser von 0^0, so werden diese zum Sieden erhitzt und man erhält 6,4 Pfd. siedend heisses Wasser (1 Pfd. entsteht durch Condensation des Dampfes). Wasser von 100^0 enthält hiernach 100 Wärmeeinheiten frei, Dampf von 100^0 enthält eben so viel Wärmeeinheiten frei, aber ausserdem noch 540 Wärmeeinheiten gebunden, welche aber frei werden, wenn sich der Dampf zu flüssigem Wasser verdichtet (Erhitzung durch Dampf; Dampfkochung). Wird Eis geschmolzen und Wasser verdampft, ohne dass man Wärme durch Brennmaterial zuführt, so wird die nöthige Wärme der Umgebung entzogen, und da die Wärme latent wird, so findet Temperaturerniedrigung statt (Kältemischungen; Erkältung durch Verdunstung) worüber im ersten Theile ausführlich gesprochen ist.

Obgleich das Wasser als ein völlig neutraler Körper erscheint, so bildet es doch Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung, in denen es oft die Stelle einer Säure, einer Base oder eines Salzes einnimmt. Die Verbindungen, in denen das Wasser sich an der Stelle einer Säure oder einer Base befindet, nennt man Hydrate, jedoch wird dieser Name auch ganz allgemein für die Verbindungen des Wassers gebraucht. In dem Kalihydrate z. B.: $\dot{\mathrm{K}}\mathrm{a}\dot{\mathrm{H}}$ hat das Wasser die Stelle, welche im schwefelsauren Kali: $\dot{\mathrm{K}}\mathrm{a}\dddot{\mathrm{S}}$ die Schwefelsäure einnimmt, und im Hydrate der gewöhnlichen Phosphorsäure: $\dot{\mathrm{H}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}$ kann das Wasser durch 3 At. Base vertreten werden. Das Hydratwasser der Säuren, welches durch Basen vertreten werden kann, nennt man auch basisches Wasser. Das Hydratwasser ist meistens sehr innig gebunden, bisweilen selbst nicht durch Glühen auszutreiben, und dann nur durch Substitution zu entfernen (Kalihydrat, Schwefelsäurehydrat). Krystallwasser oder Krystallisationswasser wird das Wasser genannt, welches die krystallisirten Verbindungen, so namentlich die Salze, oft in sehr beträchtlicher Menge enthalten. Im Allgemeinen verbindet sich um so mehr Krystallwasser mit den Salzen, bei je niederer Temperatur sie aus den wässerigen Auflösungen krystallisiren. Wird in Salzen, welche eine beträchtliche Menge Krystallisationswasser enthalten, dies starre Wasser durch chemische Mittel rasch verflüssigt, so entsteht, wie beim Schmelzen des Eises durch chemische Mittel, bedeutende Kälte. Rührt man z. B. 8 Theile krystallisirtes, gepulvertes Glaubersalz ($\mathrm{NaO, SO_3} + 10$ aq.) mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure an, so entsteht wasserfreies Kochsalz, und alles Krystallwasser des Glaubersalzes wird daher plötzlich verflüssigt. Dies ist die, bei Mangel an Eis oder Schnee, von den Chemikern am häufigsten benutzte Kältemischung.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass das Krystallwasser der Salze, auch wohl der Säuren, einen verschiedenen chemischen Werth hat, indem nicht selten ein Theil des Krystallwassers hartnäckiger zurückgehalten wird, als der andere Theil. Der Antheil vom Krystallwasser, welcher durch Salze, durch nicht als Base fungirende Oxyde, ja selbst durch wasserhaltige Säuren deplacirt werden kann, wird von Graham Constitutionswasser genannt, führt auch wohl den Namen salinisches Wasser oder Halhydratwasser (von ἅλς, Salz). Das Krystallisationswasser wird gewöhnlich schon bei mässigem Erwärmen entfernt, entweicht bisweilen schon in trockener Luft (verwitternde Salze); das Constitutionswasser wird erst in höherer Temperatur ausgetrieben (siehe im ersten Theile). Hess glaubt noch einen Unterschied zwischen salinischem Wasser und Constitutionswasser machen zu müssen (Pogg. Ann. 46, 1321).

Das Wasser ist das allgemeinste Auflösungsmittel. Die Gewichtsmenge, welche das Wasser von den verschieden löslichen Körpern, unter gleichen Umständen, auflöst, ist sehr verschieden; man unterscheidet

hiernach leicht lösliche und wenig lösliche Körper. Bei einer bestimmten Temperatur löst das Wasser stets eine bestimmte Menge eines Körpers auf; enthält eine Lösung diese Menge, so heisst sie eine gesättigte Lösung. Verdunstet Wasser aus einer solchen, so muss sich ein Theil des aufgelösten Körpers ausscheiden (Krystallisation durch Verdampfen). Das Auflösungsvermögen des Wassers für die meisten Körper wächst mit seiner Temperatur, aus einer heiss bereiteten Lösung scheidet sich dann beim Erkalten ein Theil des aufgelösten Körpers aus (Krystallisation durch Abkühlen). Vermindert sich die Löslichkeit eines Salzes in höherer Temperatur, so rührt dies davon her, dass schwerlösliche Verbindungen von geringerem Wassergehalte entstehen. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Ceroxydul: CeO, SO_3 + 3 aq. setzt beim Erhitzen Krystalle ab, welche nur die Hälfte Wasser enthalten, welche nämlich 2 (CeO, SO_3) + 3 aq. sind. In der Siedhitze befindet sich also nur von dem letzteren, schwerlöslichen, Salze in Auflösung. Eine bei 33° C. gesättigte Auflösung von Glaubersalz trübt sich beim Erwärmen, weil sich ein Salz von geringerem Wassergehalte bildet, das schwerer löslich ist, sich also theilweise ausscheidet.

Bei der Auflösung eines Salzes, ohne Anwendung von Wärme, entsteht immer Kälte, mag das Salz wasserfrei oder wasserhaltig sein, wenn nur nicht chemische Bindung von Wasser stattfindet. Die Auflösung ist ja eine Verflüssigung, ein Schmelzen, also ein Process, bei welchem Wärme latent wird. Salpeter, salpetersaures Ammoniak und besonders Rhodankalium erniedrigen die Temperatur, wenn sie sich lösen, sehr bedeutend. Bemerkenswerth ist, dass selbst beim Verdünnen concentrirte Auflösungen gewisser Salze, z. B. der Ammoniaksalze, ein Sinken der Temperatur stattfindet.

Erfolgt bei der Auflösung eines Körpers die chemische Vereinigung desselben mit Wasser, so findet Wärmeentwickelung statt, wenn die durch die chemische Vereinigung freiwerdende Wärme beträchtlicher ist, als die Schmelzwärme, das ist als die zur Verflüssigung, zur Auflösung erforderliche Wärme.

Von den organischen Stoffen löst das Wasser vorzüglich Zucker, Gummi und viele Säuren, überhaupt die sauerstoffreichen Verbindungen auf.

Auch Gase werden von dem Wasser aufgelöst oder, wie man sagt, absorbirt, und zwar, jedoch nicht ohne Ausnahme, die leichter verdichtbaren in grösserer Menge, als die schwieriger oder nicht condensirbaren. So nimmt 1 Vol. Wasser bei mittlerer Temperatur ungefähr 700 Vol. Ammoniakgas, 500 Vol. Chlorwasserstoffgas, 30 Vol. Schwefligsäuregas (ohngeachtet dies leichter condensirbar ist, als das Salzsäuregas), 1 Vol. Kohlensäuregas, 0,046 Vol. Sauerstoffgas, 0,016 Vol. Wasserstoffgas und 0,025 Vol. Stickstoffgas auf.

Im Allgemeinen absorbirt das Wasser, bei verschiedenem Drucke, von einem minder leicht condensirbaren Gase stets dasselbe Volumen.

Daher enthält Wasser, welches unter 2 Atmosphären Druck mit Kohlensäuregas gesättigt ist, doppelt so viel Kohlensäure, und Wasser, welches unter $^1/_2$ Atmosphäre Druck damit gesättigt ist, halb so viel Kohlensäure dem Volumen und Gewichte nach, als Wasser, welches unter 1 Atmosphäre Druck das Gas absorbirt hat (indess absorbirt das Wasser, nach Couërbe, unter 7 Atmosphären Druck nur das fünffache Volumen) und daher entlässt das Wasser von dem aufgelösten Gase beim Verdünnen der Luft, das heisst, unter der Glocke der Luftpumpe.

Das Auflösungsvermögen des Wassers für Gase wird durch Temperaturerhöhung geschwächt, so dass durch anhaltendes Kochen die meisten Gase vollständig entfernt werden können. In einigen Fällen wird beim Erhitzen nur ein Theil des Gases ausgetrieben, ein anderer zurückgehalten (Salzsäuregas). Auch beim Gefrieren des Wassers entweicht Gas (wie die Blasen im Eise zeigen) und Schütteln, Einwerfen von eckigen Körpern, Auflösen von Körpern, bewirken ebenfalls Gasentwickelung (siehe übrigens im ersten Theile: Auflösung).

Aus einem Gasgemenge nimmt das Wasser so viel von den einzelnen Gasen auf, als dem Drucke entspricht, den jedes einzelne Gas auf das Wasser ausüben würde. Nehmen wir an, dass der Druck der Atmosphäre zu $^4/_5$ von dem Stickstoffgase und zu $^1/_5$ von dem Sauerstoffgase ausgeübt wird, so wird 1 Vol. Wasser von dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft $^1/_5$. 0,046 Vol., von dem Stickstoffgase $^4/_5$. 0,025 Vol. aufnehmen, wenn die Luft ein Gemenge der beiden Gase ist. In der That wird die Luft, welche ziemlich genau 21 Vol.-Proc. Sauerstoffgas und 79 Vol.-Proc. Stickstoffgas ist, nicht als Ganzes von dem Wasser aufgenommen, sondern das Sauerstoffgas wird, da es mehr löslich ist, als das Stickstoffgas, dem angegebenen Verhältnisse entsprechend reichlicher aufgenommen, als das Stickstoffgas. Die Luft des Regenwassers enthält über 30 Procent Sauerstoff und das Wasser vom frisch geschmolzenen Schnee enthält dann eben so viel. Boussignault fand, dass das Wasser in einer Höhe von 6000 bis 8000 Fuss nur ein Drittheil von dem Volumen Luft zurückhält, welches gewöhnlich in ihm enthalten ist. Es können daher in Alpen-Seen keine Fische leben, weil die in dem Wasser derselben enthaltene Luft nicht zum Athmen hinreicht.

Wenn man das Auflösungsvermögen des Wassers für die verschiedenen Körper berücksichtigt, so erkennt man, dass das in der Natur vorkommende Wasser niemals chemisch reines Wasser sein kann.

Regenwasser und Schneewasser sind bis auf die Luft, welche darin enthalten ist, fast reines Wasser. Das im Anfange des Regens fallende Wasser ist mit Staub verunreinigt und ausserdem finden sich geringe Mengen von Ammoniak, bei Gewittern auch Spuren von Salpetersäure in demselben (Liebig).

Das atmosphärische Wasser (Regenwasser, Schneewasser, Thau), welches in die Erde sickert, nimmt bei seinem Durchgange durch die verschiedenen Erdschichten von den auflöslichen Bestandtheilen derselben

auf*). Das Wasser unserer Brunnen, das Brunnenwasser oder Trinkwasser, ist das Wasser, welches sich in geringer Tiefe über einer für Wasser undurchdringlichen Schicht (meistens Thon) ansammelt. Es enthält stets mehr oder weniger Kohlensäuregas, dem es den erfrischenden Geschmack verdankt**). Trifft kohlensäurehaltiges Wasser in der Erde kohlensauren Kalk (Mergel), so löst es denselben auf, indem zweifach kohlensaurer Kalk entsteht, und auch schwefelsaurer Kalk (Gyps) wird von kohlensäurehaltigem Wasser in reichlicherer Menge aufgenommen, als von reinem Wasser. Diese beiden Kalksalze sind es gewöhnlich, welche das Wasser hart machen, welche es der Fähigkeit berauben, Hülsenfrüchte weich zu kochen und Seife aufzulösen, weil die Kalksalze die Seife zersetzen***).

Bei dem Sieden des harten Wassers, wo die Kohlensäure entweicht, schlagen sich kohlensaurer Kalk und — namentlich bei stattfindender Verdampfung — auch schwefelsaurer Kalk nieder, und erzeugen so in den Kochgefässen, z. B. in den Wasserkesseln der Küchen und in den Dampfkesseln, eine erdige Incrustation, den sogenannten Kesselstein. Es sind sehr verschiedene Mittel empfohlen worden, die Entstehung oder das feste Ansetzen des Kesselsteins in den Dampfkesseln zu verhindern. Wenn die Entwickelung einer geringen Menge von Ammoniak ohne Nachtheil ist, so kann man hierzu den von Ritterbrandt zuerst vorgeschlagenen Salmiak anwenden, welcher sogar schon entstandenen Kesselstein wieder auflöst. Der Salmiak setzt sich mit dem kohlensauren Kalk zu Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak um, von denen das erstere sehr leicht löslich, das letztere flüchtig ist. — Eine Abkochung von gemahlener Eichenrinde (Lohe) wird häufig und mit grossem Erfolge benutzt, um das Ansetzen von Kesselstein in den Locomotivkesseln zu verhüten. Man weicht die Lohe einen Tag in kaltem Wasser, erhitzt dann zum Sieden und seiht die Abkochung ab. — Das Ausstreichen der Dampfkessel mit Graphit oder mit einem Gemische aus Graphit und Talg hat sich ebenfalls als zweckmässig gegen die Bildung von Kesselstein erwiesen.

---

*) Schon Plinius sagt: *Tales sunt aquae, qualis terra per quam fluunt.*

**) Der Kohlensäuregehalt unserer Brunnenwässer deutet darauf hin, dass in der Erdschicht, wo sie sich bilden und sammeln, Kohlensäure in reichlicher Menge vorhanden ist. Der Brunnen, welcher mir das Trinkwasser liefert, giebt nach starkem Regen fades (kohlensäurearmes) Wasser, aber nach etwa 2 Tagen schon hat das Wasser wieder die gewöhnliche Menge Kohlensäure aufgenommen. Es wäre interessant, die Luft, welche poröse Erdschichten 10 bis 30 Fuss unter der Erde enthalten, zu untersuchen.

***) Das Vorkommen von kohlensaurem Kalk ist, nach Dupasquier, auf folgende Weise zu erkennen. Man giebt zu dem Wasser etwas Campecheholztinctur; der Farbestoff des Holzes wird durch Alkalien und kohlensauren Kalk violett. Rührt die Färbung nur vom Kalksalze her, so erzeugt Chlorcalciumlösung in dem Wasser keinen Niederschlag, wohl aber entsteht ein solcher durch eine neutrale Kupfervitriollösung. Ist kohlensaures Alkali vorhanden, so entsteht ein Niederschlag durch die Chlorcalciumlösung.

Schon beim Stehen an der Luft entlässt kohlensäurehaltiges Wasser Kohlensäure (es wird matt, wie man sagt) und es findet, in Folge davon, eine Ausscheidung von kohlensaurem Kalk selbst in den Wasserflaschen statt. Diese pflegen die Hausfrauen durch Verbrennen von Schwefel in denselben (durch schweflige Säure) zu beseitigen; Essig leistet häufig dieselben Dienste, aber nicht immer, nämlich dann nicht, wenn das Wasser kohlensaures Manganoxydul enthält, wo sich dann braune oder schwarze Flecke von Manganoxydhydrat in den Wasserflaschen bilden, die dem Essig nicht weichen, wohl aber dem brennenden Schwefel.

Das Wasser der gewöhnlichen Quellen, das Quellwasser, entsteht auf gleiche Weise, wie das Brunnenwasser. Trifft nämlich das im Innern der Berge herabsickernde Wasser auf eine undurchdringliche Erdschicht, und sucht und findet es oberhalb derselben seitwärts einen Ausweg, so entsteht am Abhange des Berges eine Quelle. Die Temperatur dieser Quellen, sowie der Brunnen, ist im Allgemeinen die Temperatur der obersten Erdschicht, auf welche der Temperaturwechsel der Atmosphäre keinen Einfluss mehr ausübt (in Braunschweig ohngefähr 9° R.).

Aus den Quellen entstehen Bäche, diese vereinigen sich zu Flüssen. Selbst wenn das Quellwasser sehr hart ist, zeigt sich das Wasser der Bäche und Flüsse, welche von den Quellen gespeist werden, das Flusswasser, mehr oder weniger weich, das heisst frei von Kalk, weil beim Fliessen im Flussbette, wie beim Stehen in den Wasserflaschen, die Kohlensäure des Quellwassers entweicht und Ablagerung von kohlensaurem Kalk erfolgt. Das Wasser der am Elme (Muschelkalk) in der Nähe von Braunschweig entspringenden Schunter ist ohnweit des Elms noch sehr hart, wird aber immer weicher, je mehr es sich vom Elme entfernt. Das Wasser der Flüsse und Bäche ist bisweilen reich an aufgelösten organischen Substanzen, die durch verwesende Pflanzenstoffe und Thierstoffe, in Städten aus den Abgängen der Schlächtereien, der Färbereien, Gerbereien, aus den Gossen u. s. w. hineinkommen. Man prüft, nach Dupasquier, das Wasser auf diese Stoffe, indem man 25 bis 30 Grane davon in einem Kolben mit einigen Tropfen Chlorgoldlösung versetzt, so dass dasselbe gelblich wird und dann zum Kochen erhitzt. Enthält das Wasser ungewöhnliche Mengen organischer Substanzen, so wird es braun, endlich bläulich violett.

Gelangt das im Innern der Anhöhen und Berge herabfliessende Wasser unter die aufgeschwemmten Schichten der Thäler und Ebenen, und findet sich in diesen Schichten eine Thonschicht, so verhindert diese das Aufsteigen des Wassers an die Oberfläche, selbst wenn fortwährend das in Spalten oder Höhlungen von den Bergen nachfliessende Wasser auf das angesammelte Wasser einen Druck ausübt. Durchbohrt man aber diese für Wasser undurchdringliche Thonlage, so wird, nach dem Gesetze der communicirenden Röhren, das unterhalb derselben angesammelte Wasser aus dem Bohrloche getrieben und es entsteht ein artesischer Brunnen.

Kommt Wasser im Innern der Erde mit Steinsalzlagern oder kochsalzhaltigen Erdschichten in Berührung, so werden Salzsoolen gebildet, aus denen man Kochsalz gewinnt (siehe dieses).

Mineralwässer nennt man im Allgemeinen Wässer, denen man Heilkräfte zuschreibt, die als Heilmittel benutzt werden. Die Säuerlinge sind durch einen grossen Gehalt an Kohlensäuregas ausgezeichnet (Selters); die Stahlwässer enthalten kohlensaures Eisenoxydul, als vorzugsweise wirksamen Bestandtheil, im Pfunde selten mehr als einen halben Gran (Dryburg, Pyrmont); die Bitterwässer enthalten Bittersalz und Glaubersalz (Püllna, Saidschütz), die Schwefelwässer, welche leicht an dem Geruche nach faulen Eiern erkannt werden, enthalten Schwefelwasserstoff, im Allgemeinen nicht über 1 Cubikzoll im Pfunde. Mineralwässer, welche eine höhere Temperatur haben, werden Thermen genannt (Karlsbad 59°, Wiesbaden 56°, Barèges 40°, Gastein und Teplitz 39°,5, Bath 37°,5, Vichy 36,5 R.). Die höhere Temperatur erhalten die Thermen von den wärmeren (tieferen) Erdschichten, aus denen sie hervortreten. Das Wasser sehr tiefer artesischer Brunnen kann schon Thermalwasser sein. So liefert das 2219 rheinl. Fuss tiefe Bohrloch zu Rehme eine Salzsohle von 33°,1 C.

Das Meerwasser hat ein specifisches Gewicht von ohngefähr 1,0275 und enthält ohngefähr $3\frac{1}{2}$ Proc. Salze, von denen Kochsalz den grössten Theil, nämlich etwa 2,7 Proc. ausmacht. Seine Zusammensetzung ist interessant, weil das Meer die grosse Niederlage aller auflöslichen Substanzen der Erde wird (siehe Brom und Kochsalz).

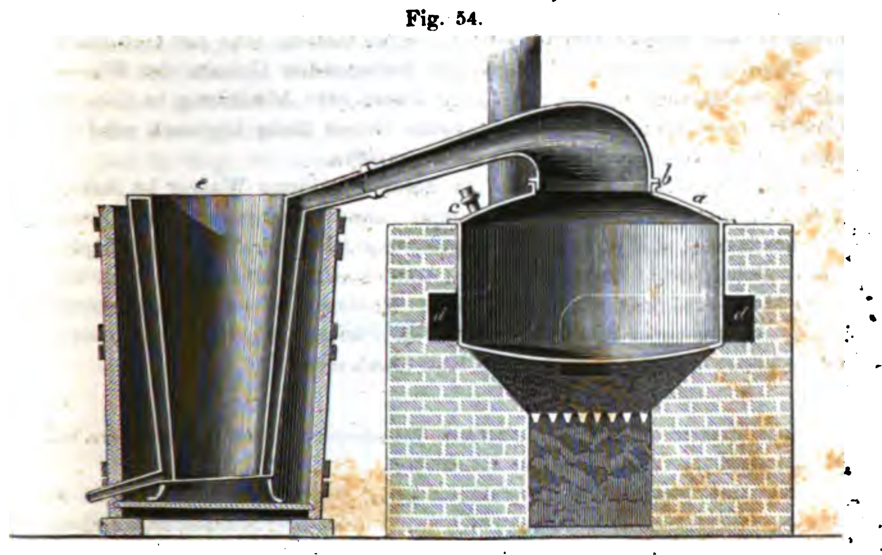
Für ökonomische Zwecke kann trübes, unreines Wasser durch Stehenlassen und nachherige Filtration durch Sand gereinigt werden. Der zu diesem Zwecke zu benutzende Sand muss nicht sehr feinkörnig, sondern grandartig sein; auch gestampfte Backsteine können statt desselben angewandt werden. Seine Functionen, eben so wie die des Filters des Chemikers, sind: als Träger der feinen Theilchen des Schlammes oder Niederschlags zu dienen, welche sich zuerst auf ihrer Oberfläche ablagern und welche dann die Schicht bilden, durch welche das Wasser wirklich filtrirt. Wenn sich der Schlamm so anhäuft, dass dadurch die Wirkung des Sandfilters aufhört, so wird die oberste Schicht bis auf einen oder zwei Zoll Tiefe weggenommen.

Substanzen, welche in dem Wasser wirklich aufgelöst sind, werden durch Filtriren nicht fortgeschafft. Auch noch so oft wiederholtes Filtriren wird aus dem Meerwasser nicht die Salze entfernen und dasselbe zu süssem Wasser machen. Daher können auch die organischen Substanzen, welche, wie oben erwähnt, das Flusswasser immer enthält, und in besonders reichlicher Menge während des Sommers, durch Sandfilter nicht weggebracht werden.

Vollkommen reines Wasser kann aus dem natürlichen Wasser nur durch Destillation erhalten werden. Man versteht unter Destillation die Verwandlung einer flüchtigen Flüssigkeit in Dampf und die Wiederver-

dichtung (Condensation) der Dämpfe; sie bezweckt die Trennung flüchtiger Flüssigkeiten von nicht flüchtigen Körpern. Die Destillation des Wassers wird aus einer kupfernen oder zinnernen Blase, welche mit einem kupfernen oder zinnernen Helm und Kühlapparate versehen ist, bewerkstelligt. Fig. 54 zeigt einen solchen Destillirapparat. Die Blase *a* wird

Fig. 54.



zu $^3/_4$ mit möglichst reinem gewöhnlichen Wasser gefüllt, der Helm *b* aufgesetzt und die Fuge zwischen ihm, der Blase und dem Kühlapparate *e* mit einem Teige aus Roggenmehl oder Leinmehl und Wasser verschmiert, wonach die Destillation beginnen kann. Die zuerst übergehenden Antheile des Wassers müssen verworfen werden, weil sie Kohlensäure und Spuren von Ammoniak enthalten. Das Destillat ist frei von beiden, wenn es durch eine Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd nicht getrübt wird. Man destillirt ohngefähr zwei Drittheile oder drei Viertheile ab. Wasser, welches Chlormagnesium enthält, giebt bei der Destillation ein mit Salzsäure verunreinigtes Wasser, in Folge der Zersetzung dieses Salzes; ein Zusatz von Kalk vor der Destillation, durch welchen das Salz zerlegt wird, beseitigt diesen Uebelstand. Das durch Destillation erhaltene reine Wasser wird destillirtes Wasser (Aqua destillata) genannt.

Anstatt des in Fig. 54 abgebildeten Kühlapparats, welcher aus zwei in einander gesteckten Cylindern besteht, die durch kaltes Wasser abgekühlt werden, findet man häufig andere Kühlapparate gebraucht, welche aus von Wasser umgebenen geraden Röhren oder einer gewundenen Röhre, einem sogenannten Schlangenrohr, bestehen. (Siehe im ersten Theile bei Destillation und im chemischen Wörterbuche Artikel: Destillation.)

Wird die Blase nicht allein zur Destillation von Wasser, sondern auch zur Destillation von geistigen Flüssigkeiten benutzt, so verwandeln sich die im Kühlapparate zurückbleibenden Spuren von Alkohol in Essigsäure; es entsteht, wenn der Kühlapparat von Kupfer, essigsaures Kupferoxyd, welches sich in dem Wasser löst und dasselbe verunreinigt. Auch Bleiloth ist im Kühlapparate zu vermeiden, da Bleioxyd leicht von destillirtem Wasser aufgenommen wird. Gläserne Gefässe sind zur Destillation des Wassers unanwendbar wegen des bedeutenden Gehalts der Wasserdämpfe an latenter Wärme, in Folge dessen eine Abkühlung in Glas bei Destillationen nach grösserem Maasstabe höchst lästig ist; auch wird das Glas vom destillirten Wasser etwas angegriffen.

Mit erforderlicher Sorgfalt bereitetes destillirtes Wasser ist farblos, geruchlos und geschmacklos, verdampft, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen; wird nicht gefärbt durch Schwefelwasserstoffwasser (Kupfer, Blei), nicht getrübt durch Bleiessig (Ammoniak, Kohlensäure; nach längerer Aufbewahrung nimmt es wieder Kohlensäure auf), nicht getrübt durch salpetersaures Silberoxyd (Chloride), durch Chlorbarium (Schwefelsäure-Salze) und durch oxalsaures Kali (Kalksalze).

Die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers hat die ausgezeichnetsten Chemiker beschäftigt.

Da sich genau 2 Vol. Wasserstoffgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen, so wird natürlich das Gewichtsverhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser enthalten sind, durch das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas ausgedrückt werden, und es kommt daher nur darauf an, die Gewichte gleicher Volumina der beiden Gase, das ist die specif. Gewichte der beiden Gase, möglichst genau zu bestimmen. Nach Regnault's neuesten Wägungen ist das specif. Gewicht des Sauerstoffgases: 1,10563 (Seite 18), das des Wasserstoffgases: 0,0692 (Seite 50), und es muss also, nach diesen Wägungen, das Wasser enthalten auf 1,10563 Sauerstoff $2 \times 0{,}0692 = 0{,}1384$ Wasserstoff, nämlich:

1 Vol. Sauerstoff	1,10563
2 Vol. Wasserstoff	0,13840
Wasser	1,24403

Die procentische Zusammensetzung des Wassers berechnet sich hieraus zu:

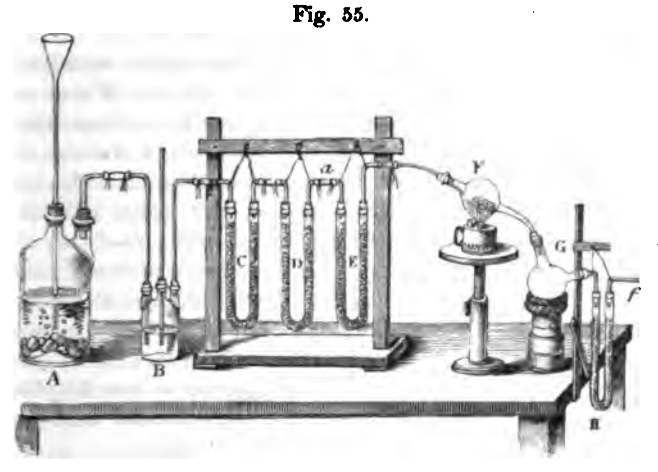
88,875	Sauerstoff,
11,125	Wasserstoff,
100,000	Wasser.

und auf 1 Wasserstoff kommen hiernach 7,988 Sauerstoff, auf 100 Sauerstoff 12,518 Wasserstoff. Nimmt man im Wasser auf 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Sauerstoff an und setzt man das Aequivalent des Wasserstoffs = 1, so wiegt 1 Aeq. Sauerstoff 7,988. Setzt man das Aequivalent des Sauerstoffs = 100, so wiegt 1 Aeq. Wasserstoff: 12,518.

Genauer aber als durch Wägung des Sauerstoffgases und Wasserstoffgases lässt sich die Zusammensetzung des Wassers auch auf einem ganz andern Wege ermitteln. Wir haben oben, Seite 60, gesehen, dass Kupferoxyd reducirt wird, wenn man es in einem Strome Wasserstoffgas erhitzt, dass sich nämlich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser verbindet. Führt man nun die Reduction des Oxyds mit einer gewogenen Menge desselben aus, so ergiebt der Gewichtsverlust, welchen dasselbe erleidet, das Gewicht des Sauerstoffs, und wiegt man genau die Menge des auftretenden Wassers, so ergiebt dessen Gewicht, minus des Gewichts des Sauerstoffs, das Gewicht des Wasserstoffs.

Der in Fig. 55 abgebildete Apparat kann zu diesem Versuche be-

Fig. 55.



nutzt werden. Der erste Theil des Apparats, *A* bis *E*, ist schon von früher bekannt, es ist der Apparat zur Darstellung von völlig reinem und völlig trockenem Wasserstoffgase (Seite 49). Die Kugel *F* wird erst leer gewogen, dann giebt man das Kupferoxyd in dieselbe und wägt sie wieder, um das Gewicht des Oxyds zu erfahren. Die leere Glaskugel *G* und die mit Chlorcalcium oder schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllte Röhre *H* dienen zur Aufnahme des gebildeten Wassers, sie sind ebenfalls vor dem Versuche gewogen. Nach der Zusammenstellung des Apparats wird nun in *A* aus verdünnter Schwefelsäure und Zink ein langsamer Strom Wasserstoffgas entwickelt, und wenn durch denselben die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, so wird die Kugel *F* mittelst einer Spirituslampe erhitzt. Die Verbrennung des Wasserstoffs durch den Sauerstoff des Kupferoxyds beginnt dann; flüssiges Wasser sammelt sich in der Kugel *G* an, das dem überschüssigen, entweichenden Wasserstoffgase beigemengte dampfförmige Wasser wird in der Röhre *H* verdichtet und völlig trockenes Wasserstoffgas strömt aus derselben. Wenn das Oxyd vollständig zu metallischem Kupfer reducirt ist, wenn also die Wasserbildung aufhört, entfernt man die Lampe und lässt man den Apparat erkalten,

während unausgesetzt noch Wasserstoffgas entwickelt wird. Nach dem Erkalten öffnet man die Kautschukverbindung *a* und nimmt man den Theil des Apparats weg, welcher sich links davon befindet. Die nun zu wägenden Theile des Apparats *F*, *G* und *H* sind mit Wasserstoffgas gefüllt, also mit einem Gase, das leichter ist als die atmosphärische Luft, welche sich bei den früheren Wägungen darin befand. Würde man daher ohne Weiteres wägen, so würde dieser Umstand auf das Resultat der Wägung Einfluss üben. Man verdrängt daher, vor der Wägung, das Wasserstoffgas durch trockene Luft. Dies geschieht am besten auf die Weise, dass man die Röhre *H* bei *f* durch ein Kautschukröhrchen mit dem Fig. 56 abgebildeten Apparate, einem sogenannten Aspirator, in Verbindung setzt und das in der grossen Glasflasche *V* enthaltene Wasser durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns auströpfeln lässt. In dem Maasse, als das Wasser ausfliesst, wird natürlich Luft bei *a* eingesogen; diese geht zuerst durch die U-förmige Röhre *E*, aus welcher sie das Wasserstoffgas verdrängt und getrocknet wird; dann gelangt sie trocken, nach und nach, nach *F*, *G* und *H*, aus denen sie ebenfalls das Wasserstoffgas deplacirt. Die U-förmige Röhre *I* an dem Aspirator ist mit Chlorcalcium oder schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllt, sie verhindert, dass Wasserdunst aus der Flasche *V* nach der Röhre *H* komme und deren Gewicht vermehren könne.

Fig. 56.



Wenn so eine hinreichende Menge Luft durch den Apparat gesogen ist, kann zu der Wägung von *F* und von *G* und *H* geschritten werden. Die Gewichtszunahme von *G* und *H* zusammen zeigt das Gewicht des entstandenen Wassers an; die Gewichtsabnahme von *F* ergiebt das Gewicht des in diesem Wasser enthaltenen Sauerstoffs, die Differenz zwischen jenem Gewichte und diesem ergiebt die Menge des Wasserstoffs.

Berzelius und Dulong waren es, welche zuerst das Gewichtsverhältniss der beiden Bestandtheile des Wassers auf angegebene Weise ermittelten. Bei einem Versuche hatten 7,68075 Grm. Kupferoxyd 1,55 Grm. verloren, und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre hatte 1,7434 Grm. betragen. Zieht man daher von 1,7434 (Wasser) 1,55 (Sauerstoff) ab, so bleiben 0,1934 für Wasserstoff, und es enthält hiernach das Wasser auf 100 Sauerstoff 12,47 Wasserstoff (1,55 : 0,1934 = 100 : 12,47). Das Mittel aus drei Versuchen ergab die Zusammensetzung des Wassers zu:

Sauerstoff	88,9	oder	100	oder	8,013
Wasserstoff	11,1	„	12,4796	„	1
	100,0		112,4796		9,013

Die neuesten derartigen Versuche, angestellt unter Berücksichtigung aller das Resultat sichernden Vorsichtsmassregeln, welche die Zeit kennen gelehrt hat, sind von Dumas und Erdmann und Marchand angestellt worden. Als Resultat hat sich ergeben, dass man berechtigt ist, im Wasser Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse von 1 : 8 anzunehmen, wonach also das Wasser auf 11,11 Wasserstoff 88,88 Sauerstoff oder auf 100 Sauerstoff genau 12,5 Wasserstoff enthält. Dumas fand nämlich, als Mittel von 19 Versuchen, auf 100 Sauerstoff 12,515 Wasserstoff, und aus den Versuchen von Erdmann und Marchand ergiebt sich auf 100 Sauerstoff am wahrscheinlichsten 12,498 Wasserstoff (Journal für praktische Chemie XXVI. S. 449 und 461). Nach diesen Versuchen wird jetzt allgemein das Aequivalent des Sauerstoffs = 8 genommen, wenn das des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird, oder das des Wasserstoffs = 12,5, wenn das des Sauerstoffs = 100 gesetzt wird.

Aendert man einfach das Wort Aequivalent in das Wort Atom um, so besteht das Wasser, wie aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, natürlich auch aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff. Die Annahme, dass das Wasser auf 1 Aeq. oder 1 Atom Wasserstoff 1 Aeq. oder 1 Atom Sauerstoff enthalte, wird dadurch gerechtfertigt, dass es die innigste Verbindung der beiden Elemente darstellt, und dass es seinem chemischen Charakter nach zu derjenigen Classe der Metalloxyde gehört, zu welcher Magnesia, Kupferoxyd und noch viele andere Oxyde gehören, bei denen wir uns 1 At. Metall mit 1 At. Sauerstoff vereinigt denken, weil wir 1 Aeq. Metall auf 1 Aeq. Sauerstoff darin annehmen. Berzelius, die Meinung hegend, dass das Maassverhältniss, nach welchem sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen, auch das Verhältniss sei, in welchem im Wasser die Anzahl der Wasserstoffatome zur Anzahl der Sauerstoffatome steht (Volumtheorie; siehe Einleitung und im ersten Theile), nimmt im Wasser 2 At. Wasserstoff auf 1 At. Sauerstoff an, weil 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser zusammentreten. Das von dem Maassverhältnisse abgeleitete Atom, das Volum-Atom, des Wasserstoffs ('H) wiegt daher nur halb so viel, als das Aequivalent und Aequivalent-Atom des Wasserstoffs, das heisst, es wiegt 6,25, wenn diese 12,5 wiegen. (Berzelius setzte stets das Aequivalent des Sauerstoffs = 100.) Da aber, wie in der Einleitung erläutert ist, chemische Verbindungen nur durch Vereinigung aequivalenter Gewichtsmengen der Körper entstehen können, weil sich die Körper nur in Aequivalenten vertreten, so kann in keiner chemischen Verbindung weder ein einzelnes Volum-Atom Wasserstoff vorkommen, noch eine ungerade Zahl von Volum-Atomen Wasserstoff enthalten sein. Zwei Volum-Atome Wasserstoff: $'H_2$ (H̶ Berz.), sind daher in chemischer Hinsicht als ein Ganzes zu betrachten, und nur wenn das Maassverhältniss besonders hervorzuheben ist, soll das Zeichen 'H für das Volum-Atom gebraucht werden (siehe das Weitere im ersten Theile). Wollte man das Volum-Atom des Wasserstoffs, wie jetzt das Aequivalent, als Einheit setzen, so würde das

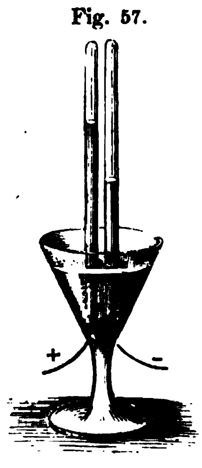
Volum-Atom und Aequivalent des Sauerstoffes = 16 werden, welche Veränderung in anderer Hinsicht gar nicht zu rechtfertigen wäre.

Das specif. Gewicht des Wasserdampfs ist, wie oben angegeben (Seite 70) 0,622. Die Summe des Gewichts von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas ist, wie Seite 61 gezeigt, 1,244. Wenn daher bei der chemischen Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. Wasserdampf entstände, so müsste dies 1 Vol. Wasserdampf 1,244 wiegen, das heisst, so müsste das specif. Gewicht des Wasserdampfs 1,244 sein. Man erkennt, dass die Zahl 0,622, welche das wirkliche specifische Gewicht des Wasserdampfs ausdrückt, genau die Hälfte ist von dieser Zahl, und es ergiebt sich daraus, dass 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas bei der chemischen Vereinigung nicht 1 Vol., sondern 2 Vol. Wasserdampf geben. Es hat, wie man sagt, eine Verdichtung in dem Verhältnisse von 3 : 2 stattgefunden. (Siehe das Weitere im ersten Theile.)

Bei den Zersetzungen des Wassers, welche zur Darstellung des Wasserstoffgases dienten (Seite 43 u. f.), wurde stets dem Wasser der Sauerstoff durch einen Körper entzogen; es waren, mit einem Worte, Substitutionszersetzungen. Das Wasser kann aber auch auf eine Weise zersetzt werden, dass beide Bestandtheile desselben frei auftreten. Bis vor einigen Jahren glaubte man nicht, dass höhere Temperatur allein im Stande sei, das Wasser zu zerlegen; Grove hat indess gezeigt, dass diess möglich. (Pogg. Annalen Bd. 76. S. 447.) Bringt man eine im Knallgasgebläse glühend gemachte Platinkugel in luftfreies, auf 93° C. erwärmtes Wasser, das in einer Röhre befindlich, die umgekehrt in einem Schälchen mit Wasser steht, und durch Weingeist auf der genannten Temperatur erhalten wird, so entwickelt sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoff, und leitet man Wasserdampf durch ein recht enges glühendes Platinrohr, so erhält man einen Strom Knallgas.

Die Volta'sche Elektricität wirkt kräftig zersetzend auf das Wasser, besonders wenn demselben einige Tropfen Schwefelsäure beigemischt sind. Setzt man Wasser der Wirkung einer galvanischen Batterie, z. B. der Bunsen'schen Kohlenbatterie aus, deren Pole sich in Platinplatten oder Platinblechen enden, so tritt am positiven Pole Sauerstoffgas, am negativen Pole Wasserstoffgas auf, weshalb man den Sauerstoff den negativen, den Wasserstoff den positiven Bestandtheil des Wassers nennt (Seite XVIII der Einleitung und im ersten Theile). Befindet sich über beiden Polen eine mit Wasser gefüllte Glasröhre oder Glasglocke, so erhält man in derselben das Gemenge der beiden Gase, also Knallgas (Seite 56). Befindet sich über jeder Polplatte eine besonderere Glasröhre, wie es Figur 57 zeigt, so erhält man die Gase gesondert,

Fig. 57.



und sind die Röhren graduirt, so lässt sich das Volumverhältniss erkennen, in welchem die Gase auftreten.

Wasserstoffsuperoxyd.

Oxydirtes Wasser. — Formel: HO_2 oder $'H_2O_2$. — In 100: Wasserstoff: 5,87; Sauerstoff: 94,13. —

Die zweite Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, welche doppelt so viel Sauerstoff enthält als das Wasser, ist eine mit höchst ausserordentlichen Eigenschaften begabte Flüssigkeit. Sie wurde von Thénard im Jahre 1818 entdeckt und von demselben oxydirtes Wasser genannt.

Wenn man Bariumsuperoxyd: $Ba O_2$, welches dem Wasserstoffsuperoxyd analog zusammengesetzt ist, auf passende Weise mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt, so zeigt sich das Vereinigungsstreben der Säure zu einer Base. Das Bariumsuperoxyd, selbst keine Base, entlässt 1 Aeq. Sauerstoff, es entsteht dadurch die Base Baryt: BaO, welche sich mit der Säure verbindet; der entlassene Sauerstoff wird indess nicht frei, wie bei der Zersetzung des Mangansuperoxyds durch Schwefelsäure (Seite 13), er tritt an das vorhandene Wasser (das Hydratwasser des Superoxyds oder der Säure) und bildet damit Wasserstoffsuperoxyd. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$Ba O_2 \text{ und } HO SO_3 \text{ geben: } HO_2 \text{ und } BaO, SO_3,$$

es vertauschen bei demselben Barium und Wasserstoff ihre Plätze.

Die Schwefelsäure eignet sich nicht gut zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds, auch andere Sauerstoffsäuren, die auf gleiche Weise wirken, wie die Schwefelsäure, sind ungeeignet; man benutzt Salzsäure, eine Wasserstoffsäure, die Verbindung von Chlor und Wasserstoff, welche sich mit dem Bariumsuperoxyd zu Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd umsetzt:

$$Ba O_2 \text{ und } H Cl \text{ geben: } HO_2 \text{ und } Ba Cl.$$

Es vertauschen also auch hier Barium und Wasserstoff die Plätze.

Die Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds, so einfach sie auch nach dem eben Gesagten erscheint, ist doch eine mühsame Arbeit, deren Gelingen, wegen der Leichtzersetzbarkeit der Körper, von der Beachtung kleinlich scheinender Vorsichtsmaassregeln abhängt. Vor Allem ist die Temperatur der Flüssigkeiten, durch Einstellen in Eis, stets möglichst niedrig zu halten und dafür Sorge zu tragen, dass die entstehende Lösung des Superoxyds stets etwas sauer bleibe.

Das Bariumsuperoxyd, das Material für die Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds, ist dieselbe Verbindung, welche in neuester Zeit von Boussingault vorgeschlagen wurde, um das Sauerstoffgas der Luft zu gewinnen (Seite 40). Man erhält es, wenn man sich durch Glühen von salpetersaurem Baryt in einem Porzellantiegel Baryt (BaO) darstellt, und diesen, in Stücken, in einer Porzellanröhre, in einem Strome trocke-

ner Luft oder trockenen Sauerstoffgases erhitzt. Man zerreibt das Bariumsuperoxyd mit Wasser in einer Porzellanschale, wodurch ein äusserst zarter Brei von Superoxydhydrat sich bildet, und trägt diesen nach und nach in kleinen Antheilen, unter fortwährendem Umrühren, in ein Gemenge aus 1 Theil Salzsäure und 3 Theilen Wasser, das sich in einem Porzellangefässe befindet. Es entstehen, wie oben erläutert, Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd, welche sich beide in dem vorhandenen Wasser lösen. Wenn die Flüssigkeit durch das eingetragene Bariumsuperoxyd fast neutralisirt ist, giebt man zu derselben eine neue Quantität Salzsäure, aber concentrirte, und beginnt dann wieder mit dem Eintragen des Superoxyds. Die so an Wasserstoffsuperoxyd und Chlorbarium reicher gewordene Flüssigkeit erkältet man hierauf möglichst stark durch Einstellen in eine Kältemischung (z. B. von Kochsalz und Eis), damit der grösste Theil des Chlorbariums, in Folge der Temperaturerniedrigung, auskrystallisire. Man giesst die Flüssigkeit von den Krystallen in ein anderes Porzellangefäss ab, setzt wiederum erst concentrirte Salzsäure, dann Bariumsuperoxyd hinzu und so fort. Es resultirt so endlich eine mit Wasserstoffsuperoxyd sehr beladene Flüssigkeit, worin sich, wenn man für hinreichend starke Erkältung Sorge trug, nur geringe Mengen von Chlorbarium befinden. Um auch diese schliesslich zu entfernen, fügt man sehr vorsichtig, in kleinen Mengen, schwefelsaures Silberoxyd hinzu, welches zugleich das Chlor als Chlorsilber und das Barium als schwefelsauren Baryt niederschlägt, von denen man die Flüssigkeit, eine concentrirte Lösung des Wasserstoffsuperoxyds, abgiesst.

Pelouze hat empfohlen, Flusssäure oder Kieselflusssäure zur Zersetzung des Bariumsuperoxyds, anstatt der Salzsäure, anzuwenden. Dadurch wird der Baryt, zugleich mit der Säure, als unlösliches Fluorbarium oder Kieselfluorbarium entfernt, und es bleibt nichts weiter, als das Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit zurück. Hat man so in derselben Flüssigkeit einige Mal Bariumsuperoxyd zersetzt, so resultirt eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Um aus der, auf die eine oder andere Weise gewonnenen Lösung des Wasserstoffsuperoxyds das Wasser zu entfernen, lässt man sie neben einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure, unter der Glocke der Luftpumpe stehen. Das Superoxyd bleibt dann als eine farblose, syrupartige Flüssigkeit von 1,453 specif. Gewicht zurück. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch und schmeckt schrumpfend. Durch Erkalten kann es nicht zum Gefrieren gebracht werden. Es wird in höherer Temperatur ausserordentlich leicht zersetzt. Schon bei + 15° C. braust es auf, indem Sauerstoffgas daraus entweicht, und bei plötzlichem stärkerem Erhitzen, z. B. bis 100° C., explodirt es, in Folge der äusserst heftigen Entwickelung von Sauerstoffgas. Die Verdünnung mit Wasser macht es beständiger; eine wässerige Lösung entlässt erst bei 40° bis 50° Sauerstoffgas; noch beständiger wird es durch den Zusatz einer stärkeren Säure, während Alkalien die entgegengesetzte Wirkung ausüben. Schon die ge-

ringe alkalische Reaction des Glases veranlasst eine Zersetzung, bei der Aufbewahrung in Glas, man mischt demselben daher einige Tropfen Salzsäure zu, wenn es aufbewahrt werden soll.

Da das zweite Aequivalent Sauerstoff in dem Wasserstoffsuperoxyde sehr lose gebunden ist, so wirkt es äusserst kräftig oxydirend, das heisst, so giebt es äusserst leicht Sauerstoff an oxydirbare Körper ab. Es verwandelt niedere Oxydationsstufen der Metalle in höhere, bleicht Lackmus und andere Pflanzenfarben, wie es Chlor thut.

Das Bemerkenswertheste aber ist, dass viele Metalle und Metalloxyde die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds veranlassen, ohne dass sie selbst eine Veränderung erleiden. Bringt man Platin, Gold, Silber, Braunstein (Mangansuperoxyd), Bleioxyd u. s. w. im fein zertheilten Zustande in eine Lösung von Wassersuperoxyd, so wird Sauerstoffgas unter Aufbrausen entwickelt, und die Metalle und Oxyde bleiben völlig unverändert. Es ist diese Zersetzung also ein Beispiel einer Zersetzung durch Contactsubstanzen (Seite XXV). Lässt man einen Tropfen des concentrirten Superoxyds auf die genannten Körper fallen, so erfolgt die Zersetzung unter Explosion und man bemerkt dabei im Dunkeln eine schwache Feuererscheinung. Hat man die Zersetzung einer Lösung des Superoxyds durch Silber oder Braunstein eingeleitet, und fügt man dann ein Paar Tropfen Schwefelsäure zu derselben, so hört die Zersetzung augenblicklich auf und beginnt nicht eher wieder, als bis die saure Reaction neutralisirt ist.

Silberoxyd und Goldoxyd veranlassen ebenfalls die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und, was höchst auffallend, sie werden dabei reducirt, das heisst, mit dem Sauerstoff des Superoxyds geht gleichzeitig auch ihr Sauerstoff fort. Ist das Superoxyd concentrirt, so erfolgt die Zersetzung unter heftiger Explosion und starker Wärmeentwickelung, aber in einer verdünnten Lösung desselben geht sie ohne bemerkliche Temperaturerhöhung vor sich, so dass also die Reduction der genannten Oxyde, welche allerdings leicht durch Wärme erfolgt, doch hier nicht der Wärme zugeschrieben werden kann.

Auch manche organische Substanzen, so das Fibrin des Blutes, zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd in angegebener Weise, während andere organische Substanzen, z. B. das dem Fibrin ganz ähnliche Eiweiss, nicht zersetzend wirken.

Die Zusammensetzung des Wasserstoffsuperoxyds ist leicht zu ermitteln. Man erhitzt eine gewogene Menge davon, mit Wasser verdünnt, in einem Digerirfläschchen und fängt das entweichende Sauerstoffgas in einer graduirten Glocke oder Röhre über Quecksilber auf. Das Gasleitungsrohr muss in der Glocke oder Röhre so hoch hinauf treten, dass sich die Oeffnung desselben, nach beendeter Zersetzung, über dem Quecksilber befindet. Nach der Abkühlung des Apparats auf die frühere Temperatur zeigt das Volumen des Gases in der Röhre oder Glocke das Volumen des entwickelten Sauerstoffgases an. Man kann auch das Superoxyd über

Quecksilber, in einer graduirten Röhre, durch Braunstein zersetzen, welchen man fein gepulvert und in feines Papier gewickelt zu demselben bringt. Das Superoxyd von dem oben angegebenen specif. Gewichte: 1,453 liefert ohngefähr sein 475faches Volumen Sauerstoffgas bei 14° C.

Eine Methode, das Wasserstoffsuperoxyd leicht und wohlfeil darzustellen, wäre von grosser Wichtigkeit; dasselbe würde dann, in manchen Fällen, mit Vortheil als Bleichmittel anstatt des Chlors angewandt werden, da bei seiner Anwendung nicht, wie beim Bleichen mit Chlor, eine Säure entsteht, und es würde noch für andere Zwecke als kräftiges Oxydationsmittel benutzt werden. Aber die Kostspieligkeit und Unsicherheit der jetzigen Methode der Darstellung dieser Verbindung haben noch jede Anwendung derselben in den Künsten und Gewerben und selbst seine gelegentliche Benutzung als chemisches Agens verhindert.

Stickstoff.

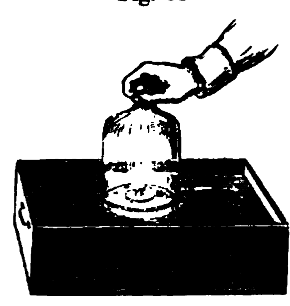
Azot; Lat.: *Nitrogenium.* — Zeichen: N. — Aequivalent: 14 oder 175. — Specif. Gewicht des Stickstoffgases, gefunden: 0,9713; berechnet aus dem Aequivalente: 0,9674 oder 0,875. — Aequivalentvolumen: 2. — 1 Vol. Stickstoffgas = 1 Vol.-Atom ('N), also 1 Vol.-Atom: 87,5, wenn 1 Vol.-Atom Sauerstoffgas = 100.

Rutherford entdeckte, dass die Luft, in welcher ein Thier geathmet hatte, nachdem dieselbe zur Abscheidung der Kohlensäure mit Kalkwasser gewaschen worden war, weder zum ferneren Einathmen taugte, noch die Verbrennung unterhalten konnte. Er schloss hieraus, dass dieselbe ein eigenthümliches Gas sei. Scheele und Lavoisier erkannten später, dass dies Gas in der atmosphärischen Luft vorkommt, dass es $^4/_5$ derselben ausmacht, und der Letztere gab ihm den Namen: Azot (von *α privativum* und ζωη, Leben), weil es unfähig ist das Athmen zu unterhalten. Hiervon wurde der deutsche Name Stickstoff abgeleitet. Chaptal nannte es später Nitrogen, weil es in der Salpetersäure (*Acidum nitricum*) enthalten ist. Ausserdem macht der Stickstoff einen Bestandtheil des Ammoniaks, des Cyans und der meisten thierischen und mehrerer vegetabilischen Substanzen aus.

Es ist aus Früherem bekannt, dass wir kein Mittel haben, um aus der atmosphärischen Luft das Stickstoffgas fortzuschaffen; es giebt nun aber ungemein viele Körper, welche das Sauerstoffgas aus der Luft hinwegnehmen und das Stickstoffgas zurücklassen. Bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft findet, wie wir wissen, chemische Vereinigung der brennbaren Körper mit dem Sauerstoff der Luft statt; man hat also, um Stickstoffgas aus der Luft zu erhalten, nur nöthig, in eingeschlossener Luft einen Körper zu verbrennen, dessen Verbrennungsproduct nicht dem Stickstoffgase beigemengt bleibt, oder dessen Verbrennungsproduct doch leicht von dem Stickstoffgase getrennt werden kann. Der Phosphor ist

ein solcher Körper. Man lässt, um der Luft den Sauerstoff durch brennenden Phosphor zu entziehen, einen grossen Kork auf Wasser schwimmen, stellt auf denselben ein Porzellanschälchen mit einem Stückchen Phosphor, zündet dies an und deckt eine Glasglocke darüber, die in das Wasser taucht. Fig. 58. Die bei dem Verbrennen des Phosphors entstehende Phosphorsäure wird von dem Wasser gelöst und nach dem Erlöschen des Phosphors zeigt sich, dass das Volumen der Luft ohngefähr um $^1/_5$ vermindert ist.

Fig. 58.



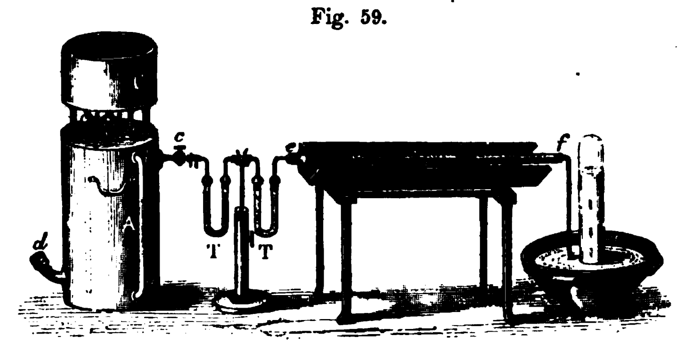
Das auf diese Weise erhaltene Stickstoffgas ist nicht völlig frei von Sauerstoffgas, weil die lebhafte Verbrennung des Phosphors schon aufhört, wenn der Sauerstoffgehalt der Luft beträchtlich vermindert ist. Es giebt aber sehr viele leicht oxydirbare Körper, welche selbst bei gewöhnlicher Temperatur der Luft den Sauerstoff vollständig entziehen. Als ein solcher empfiehlt sich besonders, nach Dupasquier, das Eisenoxydulhydrat. Man bringt in eine Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, zerriebenen Eisenvitriol nebst etwas Wasser, fügt sofort Kalilauge hinzu, wenigstens so viel, als zur Zersetzung des Salzes erforderlich ist (es wird durch die Kalilauge aus dem Salze Eisenoxydulhydrat gefällt), verschliesst dann die Flasche und schüttelt sie eine halbe Stunde lang unausgesetzt. Wenn das Eisensalz in hinreichender Menge in die Flasche gegeben war und wenn man zu demselben so viel Wasser und Kalilauge gegeben hatte, dass ein dünner Brei entstand, so ist nach dieser Zeit aller Sauerstoff absorbirt worden. Oeffnet man dann die Flasche unter dem Wasser der pneumatischen Wanne, so nimmt Wasser die Stelle des absorbirten Sauerstoffgases ein und man kann dann das Stickstoffgas in Cylinder oder andere Gefässe treten lassen, welche über die Oeffnung der Brücke der pneumatischen Wanne gestellt sind. Die Aufnahme von Sauerstoff durch das Eisenoxydulhydrat giebt sich bei dem Processe durch eine Farbenveränderung zu erkennen. Das anfangs fast weisse Oxydulhydrat wird dunkler und dunkler, indem es sich in Oxyduloxydhydrat verändert, und unter Umständen kann sogar braunes Oxydhydrat entstehen. FeO verwandelt sich theilweis in $Fe_2 O_3$.

Auf ganz gleiche Weise, wie durch Eisenvitriol und Kalilauge, kann man der eingeschlossenen Luft den Sauerstoff durch Schütteln mit einer Auflösung von Schwefelleber, mit angefeuchtetem, fein zertheiltem Blei (Saussure), mit Kalilauge und Pyrogallussäure (Liebig), oder dadurch entziehen, dass man mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Ammoniakflüssigkeit benetztes Kupfer (dünnes Blech oder Drehspähne) oder eine Stange Phosphor 24 Stunden lang damit in Berührung lässt.

Rothglühendes metallisches Kupfer, über welches man Luft leitet, beraubt die Luft vollständig ihres Sauerstoffes, indem sich das Metall in

Oxyd umwandelt. Der in Fig. 59 abgebildete Apparat kann zur Gewinnung von Stickstoffgas auf diesem Wege benutzt werden. Der Gasbehäl-

Fig. 59.



ter *A* ist mit Luft gefüllt (er ist, wie man im gewöhnlichen Leben sagt, leer). Man lässt die Luft, nachdem Wasser in *C* gegossen und der Hahn *b* geöffnet ist, in einem langsamen Strome aus *c* ausströmen. Sie geht zuerst durch die zwei U-förmigen Röhren *T T*, von denen die erste mit Kalilauge getränkten Bimsstein, die zweite mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, um die Kohlensäure hinwegzunehmen und sie zu trocknen. In die Röhre *e f*, in welche sie dann gelangt, und welche in dem langen Ofen aus Eisenblech zum Glühen erhitzt wird, befinden sich Drehspähne von metallischem Kupfer, wie sie bei der Verarbeitung von Kupfer auf der Drehbank abfallen, oder fein zertheiltes metallisches Kupfer, wie man es durch Reduction von Oxyd mittelst Wasserstoffgas erhält (Seite 60). Der Sauerstoff wird, wie gesagt, von dem Kupfer aufgenommen und reines Stickstoffgas tritt aus der Röhre hervor; es kann, wie die Abbildung zeigt, in Glascylindern über der pneumatischen Wanne aufgefangen oder aber auch in einen anderen, mit Wasser gefüllten Gasbehälter geleitet werden, aus welchem man es dann zum beliebigen Gebrauch ausströmen lassen kann. Damit die Röhre durch die aufliegenden Kohlen nicht zusammengedrückt werde, umwickelt man sie zweckmässig mit dünnem Kupferblech oder Messingblech. — Dumas und Boussingault füllten den Ballon, in welchem sie das specifische Gewicht des Stickstoffgases bestimmten, dadurch mit dem Gase, dass sie denselben, nachdem er luftleer gemacht, durch die mit dem glühenden, fein zertheilten Kupfer gefüllte Glasröhre langsam Luft saugen liessen, welche vorher zur Befreiung von Kohlensäure und Wasserdampf durch ein System von Röhren gegangen war, in denen sich Kalihydrat und mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteter Bimsstein und Glas befanden (Journal für praktische Chemie Bd. 24. 75. Abbildung des Apparats: Pharm. Centralblatt 1842. 437).

Aber nicht allein aus der atmosphärischen Luft, auch durch Zersetzung verschiedener Stickstoffverbindungen lässt sich Stickstoff erhalten.

Dem Ammoniak, einer Verbindung von Wassserstoff mit Stickstoff (H_3N), entzieht Chlor den Wasserstoff, indem sich dasselbe mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure verbindet; Stickstoffgas wird daher frei, wird deplacirt:

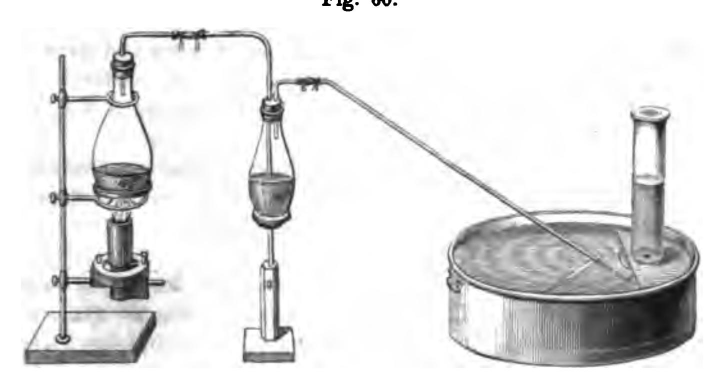
$$H_3 N \text{ und } 3 Cl \text{ geben: } 3 HCl \text{ und } N.$$

Die entstehende Chlorwasserstoffsäure vereinigt sich sogleich mit dem überschüssig vorhandenen Ammoniak zu chlorwasserstoffsaurem Ammoniak (Chlorammonium, Salmiak):

$$3 HCl \text{ und } 3 H_3 N \text{ geben: } 3 (H_3 N, HCl).$$

Der in Fig. 60 abgebildete Apparat kann zu dieser Zerlegung be-

Fig. 60.



nutzt werden. Die Flasche *a* enthält das Gemisch zur Entwickelung des Chlors, nämlich Braunstein und Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), die zweite Flasche *b* enthält verdünnte Ammoniakflüssigkeit. Bei gelindem Erwärmen von *a* treten Blasen von Chlorgas in *b* und bewirken die angegebene Zersetzung des Ammoniaks. Das Stickstoffgas entwickelt sich in so kleinen Bläschen, dass die Flüssigkeit schäumend, perlend, erscheint. Ist die Ammoniakflüssigkeit concentrirt, so verursacht jede eintretende Blase von Chlorgas eine mit Feuererscheinung begleitete Explosion, die aber nicht gefährlich ist. Man hat nur dahin zu sehen, dass fortwährend Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sei, weil sich sonst eine höchst gefährliche Verbindung, nämlich der äusserst leicht und äusserst heftig explodirende Chlorstickstoff, bilden kann.

In Folge einer ähnlichen Zersetzung des Ammoniaks, aber weit bequemer, wird Stickstoffgas erhalten, wenn man Salmiak, in Stücken, in eine Auflösung von Chlorkalk trägt, indem der Sauerstoff und das Chlor der unterchlorigen Säure dem Ammoniak den Wasserstoff entziehen.

Nach Pelouze gewinnt man sehr reines Stickstoffgas dadurch, dass man concentrirte Schwefelsäure mit Stickstoffoxydgas sättigt und dieselbe hierauf mit schwefelsaurem Ammoniak bis 160° erwärmt, wo der Sauerstoff des Stickstoffoxyds und der Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser zusammentreten. $2 H_3N$ und $3 NO_2$ geben $6 HO$ und $5 N$. — Auf ganz

ähnliche Weise wird auch beim Erhitzen einer Auflösung von salpetrigsaurem Ammoniak der Stickstoff frei. H_3N, $NO_3 + HO$ geben 4 HO und 2 N. Man hat nicht nöthig, das Salz im isolirten Zustande anzuwenden, sondern man setzt Salmiak zu einer Auflösung von salpetrigsaurem Kali oder Natron, wodurch eine Lösung entsteht, welche salpetrigsaures Ammoniak enthält, und erhitzt diese. Die Entwickelung des Stickstoffgases erfolgt um so leichter, je weniger alkalisch die Flüssigkeit ist. Die Auflösung von salpetrigsaurem Kali oder Natron bereitet man sich durch Glühen von Salpeter oder Chilisalpeter bis zur stark alkalischen Reaction und Auflösen der geglühten Salze in Wasser oder dadurch, dass man in eine Kalilauge von 1,38 specif. Gewicht Salpetrigsäuredämpfe (die man durch Erhitzen von 1 Stärkemehl und 10 Salpetersäure entwickelt) bis zur deutlich sauren Reaction leitet und dann wieder Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzufügt, wodurch die Lösung haltbar wird. 1 Vol. dieser Lösung wird dann mit 3 Vol. concentrirter Salmiaklösung vermischt.

In früherer Zeit bereitete man sich Stickstoffgas gewöhnlich durch Erhitzen von frischem Muskelfleisch mit schwacher Salpetersäure. Das Gas wird aber auf diesem Wege sehr unrein erhalten.

Das Stickstoffgas ist farblos, geruchlos und geschmacklos; es hat bis jetzt noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden können. Dumas und Boussingault fanden das specif. Gewicht = 0,972; Regnault nach den neuesten Wägungen = 0,97137, wonach 1 Liter des Gases 1,256167 Grammen wiegt. Es ist also etwas leichter als atmosphärische Luft.

Wasser löst das Gas in geringer Menge auf; 1000 Vol. Wasser nehmen 25 Vol. davon auf; 1 Liter Wasser also 15 C. C. oder 1 Kilogramm Wasser 0,031 Gramme Gas.

Der Stickstoff ist eine bemerkenswerth indifferente Substanz. Er vereinigt sich direct nur höchst schwierig und nur mit sehr wenigen anderen Elementen und auch fast immer nur dann, wenn sein Vereinigungsstreben durch das prädisponirende Vereinigungsstreben eines anderen Körpers erhöht wird. Wegen dieser grossen Indifferenz erleidet das Stickstoffgas auch fast keine Anwendung, denn eine indifferente Atmosphäre, wie man sie bei Versuchen nicht selten nöthig hat, kann in den meisten Fällen bequemer durch Kohlensäuregas hervorgebracht werden. Eine brennende Kerze verlischt augenblicklich im Stickstoffgase, und Thiere sterben schnell in demselben, nicht weil es schädlich ist, sondern wegen Mangel an Sauerstoff, denn Sauerstoff ist zum Athmen nothwendig. Der Stickstoff scheint in der atmosphärischen Luft vorzüglich als das Verdünnungsmittel des Sauerstoffs nützlich zu sein, indem durch ihn die Lebhaftigkeit des Verbrennungsprocesses und anderer Oxydationsprocesse bis zu einem gewissen Punkte herabgestimmt wird.

Es ist gewiss, dass bei dem Stickstoff nicht 1 Volumen Gas das Aequivalent repräsentirt, wie dies bei dem Sauerstoff der Fall, sondern

dass das Aequivalent, wie bei dem Wasserstoff, durch 2 Volumina Gas ausgedrückt wird. Hiernach muss sich das Aequivalent des Sauerstoffs zu dem Aequivalente des Stickstoffs verhalten wie das specif. Gewicht des Sauerstoffgases zu dem doppelten specifischen Gewichte des Stickstoffgases, hingegen müssen die Aequivalente des Wasserstoffs und Stickstoffs unmittelbar in dem Verhältnisse der specifischen Gewichte des Wasserstoffgases und Stickstoffgases zu einander stehen. Setzen wir daher das Aequivalent des Sauerstoffs = 100, so berechnet sich das Aequivalent des Stickstoffs aus den specif. Gewichten des Sauerstoffgases und Stickstoffgases zu: $\frac{0,9713 \cdot 2 \cdot 100}{1,10563} = 175,7$, und setzen wir das Aequivalent des Wasserstoffs = 1, so berechnet sich das Aequivalent des Stickstoffs aus den specif. Gewichten des Wasserstoffgases und Stickstoffgases zu $\frac{0,9713}{0,0692}$ $= 14,036$ oder $\frac{0,9713}{0,0691} = 14,056$, je nachdem das gefundene oder das berechnete specifische Gewicht des Wasserstoffgases bei der Division genommen wird.

Das Aequivalent des Stickstoffs kann aber auch noch auf andere Weise, nämlich aus der Zusammensetzung von Stickstoffverbindungen ermittelt werden und ist in neuerer Zeit vielfach auf diese Weise bestimmt worden. Die Zahl, welche nach diesen Bestimmungen für das Aequivalent des Stickstoffs erhalten wird, basirt sich natürlich auf die Zahlen, durch welche man die Aequivalente der anderen Elemente der untersuchten Stickstoffverbindungen ausdrückt, und da in dieser Beziehung nicht immer Uebereinstimmung stattfindet, so kann aus einer und derselben Analyse einer Stickstoffverbindung das Aequivalent des Stickstoffs verschieden berechnet werden und man muss daher angeben, welche Zahlen bei der Berechnung zu Grunde gelegt worden sind. So viel ist aber gewiss, dass alle auf diesem Wege ausgeführten Bestimmungen des Aequivalents des Stickstoffs, das Aequivalent kleiner ergeben haben als es sich aus dem specifischen Gewichte des Stickstoffgases berechnet. Pelouze fand z. B. das Aequivalent des Salmiaks, einer Verbindung von 4 Aeq. Wasserstoff, 1 Aeq. Stickstoff und 1 Aeq. Chlor (H_4NCl), im Mittel aus zwei Versuchen = 668,58. Zieht man von dieser Zahl die Zahl 493,2, das ist das Gewicht von 4 Aeq. Wasserstoff (50) und das Gewicht von 1 Aeq. Chlor (443,2) ab, so bleibt die Zahl 174,98 für das Gewicht von 1 Aeq. Stickstoff (Journ. f. pract. Chemie, Bd. 35, S. 78, wo durch einen Rechnungsfehler die Zahl 175,18 berechnet ist). Eben so fand Marignac, durch höchst sorgfältige Untersuchungen, fast genau die Zahl 175 für das Aequivalent des Stickstoffs (Berzelius Lehrbuch Bd. III, S. 1183) und Svanberg und Andersen kamen bei der Analyse des salpetersauren Bleioxyds gar nur zu den Zahlen 174,2 bis 174,6.

Die Zukunft muss lehren, worin es begründet ist, dass sich aus dem specifischen Gewichte des Stickstoffgases das Aequivalent des Stickstoffs

grösser berechnet als aus der Zusammensetzung von Stickstoffverbindungen. Man lässt jetzt, wie oben Seite 88 angegeben, die Zahlen 14 und 175 für das Aequivalent gelten; wie hoch sich aus diesem Aequivalente das specifische Gewicht berechnet, ist ebendaselbst mitgetheilt.

Bisweilen scheint es, als ob 58,33 Stickstoff, also $^1/_3$ des jetzigen Aequivalents, 100 Sauerstoff, das ist 1 Aeq. Sauerstoff vertreten könnten, also das wirkliche Aequivalent für 100 Sauerstoff seien, und Graham bemerkt (Journ. f. pract. Chemie, Bd. 30, S. 168), dass eine Theilung des Aequivalents des Stickstoffs in 3 Atome, die Constitution des salpetersauren Kalis ähnlich macht der Constitution des zweifach chromsauren Kalis, nämlich bewirkt, dass die Salpetersäure wie die Chromsäure 8 Atome enthält (N_3O_5 und Cr_2O_6). Dies könnte die Ursache sein, weshalb beide Salze beim Auflösen in Wasser eine gleiche Temperaturerniedrigung hervorbringen (siehe übrigens im ersten Bande).

Es ist immer Argwohn gehegt worden, dass der Stickstoff ein zusammengesetzter Körper sein möchte, aber er hat allen Versuchen, ihn zu zersetzen, widerstanden, und er kann gewiss mit demselben Rechte für ein Element gelten, mit welchem man die meisten anderen Elemente dafür gelten lässt.

Ehe wir zu den Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff übergehen, wollen wir die Eigenschaften der atmosphärischen Luft betrachten.

Die Atmosphäre.

Die Atmosphäre unseres Planeten, das heisst, die gasförmige Hülle, welche unsern Planeten umgiebt, und welche zu ihm gehört, indem sie von ihm angezogen wird und an allen seinen Bewegungen Theil nimmt, ist ein Gemenge von Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Wasserdampf, Kohlensäuregas, Ammoniakgas und von einigen anderen Gasen und Dämpfen, auf deren Vorhandensein wohl geschlossen werden kann, deren Natur aber mit Sicherheit nicht darzuthun ist.

Nur Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Wasserdampf und Kohlensäuregas kommen in einer Menge vor, welche eine sichere quantitative Bestimmung zulässt und zwar überwiegt die Menge der ersteren beiden Bestandtheile die Menge der letzteren in bedeutendem Grade. Um schon jetzt ein Bild von der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu geben, mag bemerkt werden, dass in derselben fast genau auf 79 Vol. (77 Gewichtstheile) Stickstoffgas 21 Vol. (23 Gewichtstheile) Sauerstoffgas enthalten sind, dass die Menge des Wasserdampfes nach der Temperatur, nach den herrschenden Winden, sehr variirt (nach Verver durchschnittlich auf 0,8 Volumprocente gesetzt werden kann) und dass die Menge des Kohlensäuregases durchschnittlich 0,0004 des Volums der Luft beträgt (siehe unten Analyse der Luft).

Die physikalischen Eigenschaften der Atmosphäre sind im Allgemeinen die der Gase, nur der Gehalt an Wasserdampf kann Eigenthümlichkeiten, welche auf dessen Rechnung zu schreiben sind, hervorbringen. Die von dem Wassergehalte befreite atmosphärische Luft wird gewöhnlich benutzt, um die physikalischen Eigenschaften der Gase zu zeigen.

Die trockene Luft dehnt sich beim Erwärmen um 1° C. um 0,003665 ($^1/_{273}$) ihres Volums bei 0 aus; ihr Ausdehnungscoefficient ist 0,003665 (siehe im ersten Theile Ausdehnung der Gase). Sie gehorcht dem Mariotteschen Gesetze genau bis zu dem Drucke einiger Atmosphären, das heisst, ihr Volumen vermindert sich in demselben Verhältnisse, in welchem der Druck zunimmt (siehe im ersten Theile: Gase).

Da die atmosphärische Luft, wie alle Gase, expansiv elastisch ist, das heisst, da die Theilchen (Molecüle) der Atmosphäre einander abstossen, so würde sie sich in den Weltenraum zerstreuen, wenn nicht irgend ein Etwas dieser Abstossung Schranken setzte. Dies Etwas ist die Anziehungskraft der Erde, welche sich unter andern dadurch kund giebt, dass die Atmosphäre einen Druck ausübt, dass sie Gewicht besitzt. Da die Atmosphäre an der Umdrehung der Erde Theil nimmt, so würde auch die, in höheren Regionen immer stärker werdende Centrifugalkraft eine Ursache abgeben, zur Entfernung derselben von unserm Planeten, wenn nicht die Anziehungskraft der Erde die Theilchen an die Erde fesselte. Die Atmosphäre hat also eine Grenze, sie hat eine wirkliche Oberfläche und dafür, dass sie nicht in den Weltenraum sich verbreitet, spricht auch der am Jupiter und an mehreren anderen Planeten nachgewiesene Mangel einer Atmosphäre und der Umstand, dass die Bewegung der Weltkörper in einem leeren Raume erfolgt.

Nach Versuchen von Dumas und Boussingault wiegen 1000 C. C. (1 Liter) atmosphärische Luft, welche von Wasserdampf und Kohlensäure befreit ist, bei 0° C. und 0^m,760 B. 1,2995 Grm.; Biot und Arago hatten das Gewicht früher fast genau eben so, nämlich zu 1,299075 gefunden. Nach den neuesten Wägungen Regnault's wiegen sie 1,2932 Grammen. (log. 1,2932 = 0,1116657). Hiernach wiegen:

	Grammen.	Preuss. Grane.	Nürnb. Grane.
1 Par. Kubikzoll Luft	0,02565	0,42121	0,41299
1 Rheinl. Kubikzoll	0,02313	0,37990	0,37250
1 Engl. Kubikzoll	0,02118	0,34784	0,34185
1 Par. Kubikfuss	44,327	727,84	713,65
1 Rheinl. Kubikfuss	39,980	656,47	643,68
1 Engl. Kubikfuss	36,605	601,07	589,35

Das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft wird gewöhnlich (bei 0^m,760 B. und 0° C.) = 1 gesetzt, und dient dann zur Vergleichung der specifischen Gewichte der Gase, wie das des Wassers zur Vergleichung der specifischen Gewichte der flüssigen und starren Körper.

Wird das specifische Gewicht des Sauerstoffgases zu 1 angenommen, so ist das specif. Gewicht der atmosphärischen Luft 0,90446. Die Luft ist bei 0° C. 773mal leichter als Wasser von 4° C. und 10513,5mal leichter als Quecksilber von 0°, da dessen specif. Gewicht: 13,5959 (für Paris, nach Regnault).

Weil die atmosphärische Luft zusammendrückbar ist, so müssen die unteren Schichten derselben dichter sein als die oberen, da sie den Druck dieser oberen Schichten zu ertragen haben, und weil die Anziehungskraft der Erde mit der Entfernung von der Erde abnimmt, so muss auch die stärkere Anziehung, welche die Erde auf die unteren Schichten der Atmosphäre ausübt, eine grössere Dichtigkeit derselben herbeiführen. Am Spiegel des Meeres wird daher, auf der Oberfläche der Erde, die Atmosphäre am dichtesten sein, und hier wird sie mit ihrem ganzen Gewichte drücken. Wir fühlen den Druck der Atmosphäre nicht, weil derselbe in Folge der Beweglichkeit ihrer Theilchen nach allen Richtungen hin ausgeübt wird; er giebt sich aber durch eine Mannigfaltigkeit bekannter Erscheinungen kund.

Das Barometer ist das Maass für den Druck der Atmosphäre. Der Druck der Atmosphäre, also der Barometerstand, ist nicht an allen Orten der Erdoberfläche am Meeresspiegel gleich, sondern er ist, als Folge der sphäroidischen Form der Atmosphäre, verschieden nach der Breite des Ortes, er ist aber auch an einem und demselben Orte gewissen regelmässigen Schwankungen unterworfen und wechselt in Folge von Winden und anderen noch nicht hinlänglich gekannten Ursachen. Weil feuchtem und stürmischem Wetter gewöhnlich ein Fallen des Barometers, schönem und ruhigem Wetter aber ein Steigen desselben vorangeht, so benutzt man das Barometer sehr gewöhnlich als Wetterglas.

Nach Poggendorff*) kann man, ohne viel zu irren, für 45° Breite den mittlern Barometerstand am Meere, reducirt auf 0° und auf die Schwere unter 45° Breite, zu 337,8, nach Berghaus (physikalischer Atlas, pag. 58) zu 336,973 Par. Linien annehmen. Bei allen Messungen, bei denen man den Druck der Atmosphäre als Einheit betrachtet, pflegt man indess die Grösse dieses Druckes, der Bequemlichkeit halber, in runden Zahlen auszudrücken, also anders anzunehmen, nämlich:

in Frankreich zu 760 Millm. (760^{mm} 0^{m},760) = 336,905 Par. Lin.
in England zu 30 engl. Zoll = 337,784 Par. Lin. = 761,75^{mm}
in Deutschland zu 28 Par. Zoll = 336 Par. Lin. = 757,96^{mm}.

Da eine Quecksilbersäule von 28 Zoll Höhe (Normal-Barometerstand in Deutschland) und einem Quadratzoll Querschnitt ohngefähr 16 Preuss. Pfunde wiegt (16,1461), so drückt die Atmosphäre jeden Quadratzoll der Oberfläche der Erde mit dem Gewichte von 16 Pfunden, jeden Quadratfuss mit dem Gewichte von 2304 Pfunden, also von

*) Artikel: Atmosphäre von Poggendorff im Chemischen Handwörterbuche von Liebig, Poggendorff und Wöhler.

23 Centnern. Da eine geographische Meile = 521,800,000 Par. Quadratfuss hat, so beträgt hiernach das Gewicht der Atmosphäre, welches auf eine Quadratmeile drückt: 23 × 521,800,000 Centner, oder, wenn wir 1 Million Pfunde als Einheit setzen: 1,200,140 solcher Einheiten, und die Oberfläche der Erde beträgt über 9 Millionen Quadratmeilen! (siehe das Weitere unten).

Wenn die Atmosphäre in ihrer ganzen Höhe von gleicher Dichtigkeit wäre, so würde die Höhe derselben bei 0° C. 10513 mal 28 Zoll, oder 24,530 Fuss, das ist etwas über eine Meile, betragen. Schon oben aber ist der Zusammendrückbarkeit der Luft Erwähnung geschehen; sie gehorcht, wie gesagt, im Allgemeinen dem Mariotte'schen Gesetze. Da nun nach diesem Gesetze die Dichtigkeit dem Drucke proportional ist, so lässt sich die Verminderung der Dichtigkeit der Luft in verschiedenen Höhen berechnen.

Höhe über dem Meere.		Volumen.
Par. Fuss.	Deutsche Meilen.	
0	0	1
13,407	0,587	2
26,814	1,164	4
40,221	1,761	8
53,628	2,348	16
67,035	2,935	32
80,442	3,532	64

In einer Höhe von 13,407 Par. Fuss besitzt die Atmosphäre der Rechnung nach nur eine halb so grosse Dichtigkeit, als an der Oberfläche des Meeres, oder 1 Vol. ist dort zu 2 Vol. ausgedehnt, und das Barometer wird daselbst nur 14 Zoll hoch stehen; für jede folgenden 13,407 Fuss Höhe wird die Dichtigkeit wieder auf die Hälfte reducirt. Aber die Ungleichheit der Temperatur der verschiedenen Luftschichten (s. unten) und noch anderer Umstände haben Einfluss auf die Dichtigkeit der Luft in gewissen Höhen. Ueber die Höhe der Atmosphäre liegen sehr verschiedenartige Angaben vor. Aus Berechnungen, die sich auf die Erscheinung der Strahlenbrechung gründen, ergiebt sich, dass sich die Atmosphäre in wahrnehmbarer Dichtigkeit bis zu einer Höhe von ohngefähr 9¾ Meilen erstreckt, eine Höhe, die in Rücksicht auf den Halbmesser der Erde, 860 Meilen, gering erscheint. Dass sie wirklich eine Gränze haben muss, ist schon früher erörtert.

Die Temperatur der Atmosphäre ist an der Oberfläche der Erde am grössten, und vermindert sich, wenigstens in den unteren Schichten, für ohngefähr 600 Par. Fuss Erhebung um einen Grad Celsius, als Mittel aus zahlreichen Beobachtungen. Man glaubt indess, dass die Verminderung der Wärme in grösseren Entfernungen von der Erde weniger rasch vorschreitet. Aber in einer gewissen Höhe findet sich die Region des immerwährenden Schnees selbst in den heissesten Klimaten. Die Spitze der Anden z. B., welche sich unter dem Aequator zu 18000 Fuss erhebt,

ist mit ewigem Schnee bedeckt. Die Linie des immerwährenden Schnees, die Schneegränze, welche sich unter 0° Breite bei 15,600 Fuss befindet, sinkt allmälig in den höheren Breiten herab, indem sie in 60° Breite bei 6000 Fuss und in 75° Breite bei nur 1000 Fuss liegt. Die Abnahme der Temperatur bei der Erhebung in die Atmosphäre wird zwei Ursachen zugeschrieben: 1) Der Eigenschaft, welche die Luft besitzt, durch Ausdehnung kalt zu werden, welche, wie bei dem Wasserdampfe, von einer mit der Verdünnung erfolgenden Zunahme der latenten Wärme der Luft abhängt (siehe im ersten Theile: Specifische Wärme). Man glaubt in der That, dass die eigentliche Temperatur der verschiedenen Luftschichten die ist, welche sich aus ihrer Verdünnung ergiebt, wenn man nämlich davon ausgeht, dass sie ursprünglich alle dieselbe Temperatur und Dichtigkeit, wie die unterste Schicht, besessen hätten. 2) Dem Umstande, dass die Atmosphäre ihre Wärme vorzüglich von der Oberfläche der Erde erhält, denn die Sonnenstrahlen, welche durch die Atmosphäre gehen, scheinen von dieser nur unbedeutend absorbirt zu werden; sie scheinen die Atmosphäre nur unbedeutend zu erwärmen. Indess können einige Beobachtungen, welche man über die Wirkung der Sonnenstrahlen angestellt hat, mit diesem Umstande nicht leicht in Einklang gebracht werden. Ein Thermometer nämlich, dessen Kugel geschwärzt ist, steigt um eine gewisse Anzahl von Graden über die Temperatur der Luft, wenn man es den Sonnenstrahlen aussetzt; aber dies Steigen ist entschieden grösser auf hohen Bergen, als nahe am Spiegel des Meeres, und was merkwürdig ist, grösser in den gemässigten, ja selbst in den kalten Klimaten, als in den heissen. Es ist daher die Frage zu beantworten, auf welche Weise die Wirkung der Sonnenstrahlen in den heissen Klimaten vermindert wird? — (G.)

Brewster hat gefunden, dass die blaue Farbe des Himmels von polarisirtem Lichte herrührt, also vom reflectirten Lichte, wie das weisse Licht der Wolken. Die Luft der Atmosphäre muss also Neigung haben, die rothen und gelben Sonnenstrahlen zu absorbiren, und die blauen Strahlen zu reflectiren. Theodor Saussure beobachtete, dass die blaue Farbe des Himmels in bedeutender Höhe immer dunkler und dunkler wurde, indem sie eine Beimischung von Schwarz erhielt, in Folge der Abwesenheit von weissen reflectirenden Bläschen-Dampf oder Wolken. Die rothen und goldenen Tinten der Wolken scheinen mit einer merkwürdigen Eigenschaft des Dampfes in Verbindung zu stehen, welche von Forbes entdeckt worden ist. Sieht man im Dunkeln durch Dampf hindurch, welcher, unter einem Drucke von 5 bis 10 Pfund auf den Quadratzoll, in die Atmosphäre ausströmt, nach einem Lichte, so scheint dasselbe tief hochgelb zu sein, gerade so, als wenn man es durch ein mit dem Dampfe der salpetrigen Säure angefülltes Gefäss hindurch erblickte. Der Wasserdampf, indem er diese Farbe zeigt, ist mit Luft gemischt und an der Gränze der Verdichtung, und es ist bekannt, dass der goldene Schein beim Sonnenuntergange von einer beträchtlichen

Menge von Wasserdampf in der Atmosphäre herrührt und in der That ein allgemein bekanntes Vorzeichen von Regen ist. (G.)

Die Bewegung der Luftmassen, der Wind, entsteht immer durch Ungleichheit der Temperatur an verschiedenen Punkten auf der Oberfläche der Erde, oder in verschiedenen Gegenden der Atmosphäre von gleicher Höhe. Die primäre Bewegung ist immer ein aufsteigender Strom; die erwärmte und ausgedehnte Luft erhebt sich an einer Stelle als eine verticale Säule. Dichtere und kältere Luft strömt nach dieser Stelle, und erzeugt so den horizontalen Strom, welchen man auf der Oberfläche der Erde wahrnimmt. Gewisse Winde haben eine sehr beschränkte Ausdehnung und hängen von localen Umständen ab, z. B. der See- und Landwind (Seebriese und Landbriese), welche man an den Küsten tropischer Länder bemerkt. Wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit wird die Oberfläche des Landes schneller erwärmt, als das Meer, so dass, bald nach Sonnenaufgang, die über der Erde ausgedehnte Luft anfängt aufzusteigen; kältere Luft vom Meere her ersetzt diese und erzeugt so den Seewind. Aber nach Sonnenuntergang wird die Wärme der Erde, weil sie in geringerer Menge vorhanden, leichter durch Ausstrahlung zerstreut, als die des Meeres; die über der Erde stehende Luftsäule wird dichter und fliesst über der Oberfläche der Erde nach aussen ab, indem sie die Luft über dem Meere verdrängt und so den Landwind erzeugt. Es ist klar, dass diese untere Strömung von einer oberen in entgegengesetzter Richtung begleitet sein muss, oder dass die Luft bei diesen Winden in einem perpendiculären Wirbel von geringer Ausdehnung herumgeführt wird, dessen Bewegung sich zweimal innerhalb 24 Stunden ändert. Eine grosse Bewegung ähnlicher Natur wird in der Atmosphäre durch die, im Vergleiche zur Temperatur der Polargegenden, so hohe Temperatur der Aequatorialgegenden herbeigeführt. Ueber den letzteren steigt die Luft beständig in die Höhe, und ihre Stelle wird durch horizontale Strömungen von der Oberfläche der Erde, welche von der ersteren Gegend kommen, fortwährend ersetzt. Wenn daher die Erde still stände, so würde auf ihrer Oberfläche der Wind beständig von den Polen nach dem Aequator zu wehen, und in entgegengesetzter Richtung, nämlich vom Aequator nach den Polen zu, in den oberen Schichten der Atmosphäre. Aber die Atmosphäre dreht sich täglich einmal um ihre Achse, wobei jeder Punkt ihrer Oberfläche nach einem im Raume nach Osten hin liegenden Punkte mit einer Geschwindigkeit geht, welche der Grösse seines Kreises, des Breitegrades auf der Erdkugel, proportional ist. Diese Geschwindigkeit ist folglich an den Polen Null, und erreicht an dem Aequator das Maximum. Hieraus folgt, dass die untere Strömung, der Polarstrom, indem sie nach dem Aequator hin strebt, beständig über Parallelen der Breite geht, welche einen grösseren Grad von Umdrehungsgeschwindigkeit nach Osten zu besitzen, als sie selbst besitzt, was uns auf der Oberfläche der Erde als ein Widerstand von Osten her fühlbar wird. Anstatt dass daher die Polarströmung uns als ein gerade

von Norden kommender Wind, wie es wirklich der Fall ist, erscheint, erscheint sie uns als ein von Osten kommender Wind mit einer gewissen nördlichen Abweichung, welche sich in dem Maasse vermindert, als sich die Strömung dem Aequator nähert, wo er geradezu von Osten herwehet und den grossen Passatwind bildet, der innerhalb der Wendekreise beständig über den atlantischen und den stillen Ocean hin von Osten nach Westen zu weht. Unsere schneidenden Ostwinde des Frühjahrs zeigen eine niedere Temperatur, welche ihren arktischen Ursprung, ihr Herkommen von Norden, bescheinigen. Der Lauf der oberen oder Aequatorialströmung wird durch ähnliche Ursachen abgelenkt. Da sie vom Aequator ausgeht, so besitzt sie eine grössere Bewegungsgeschwindigkeit nach Osten zu, als die Parallelen der Breite besitzen, über welche sie gehen muss, und indem sie diese Bewegung nach Osten zu beibehält, so erscheint sie, wenn sie über diese Breiten geht, als ein von Westen kommender Wind, als Westwind. Die obere Strömung, welche in der, dem grossen Passatwinde entgegengesetzten Richtung weht, wurde von Humboldt und Bonpland auf dem Pic von Teneriffa wirklich bemerkt, und ihre Richtung ist oft durch vulkanische Asche, welche sie mit sich führte, angezeigt worden.

Auf dem grossen Oceane sind innerhalb der gemässigten Zone Westwinde bei weitem vorherrschend; man glaubt, dass sie die obere Strömung sind, welche sich auf die Oberfläche der Erde herabsenkt. Diese Westwinde mässigen das Klima der Westküsten von Europa und Amerika, welches viel milder, als das Klima der Ostküsten ist.

Die Beschaffenheit der Bewegung der Atmosphäre bei Orkanen ist kürzlich bedeutend aufgeklärt worden. Es scheint, dass sich diese in Kreisen bewegen und grosse, horizontale Wirbel sind, welche wahrscheinlich durch schief auf einander stossende Strömungen erzeugt werden, wie die kleinen Wirbel oder Wirbelwinde, welche sich an Strassenecken bilden. Der ganze Wirbel schreitet ebenfalls vorwärts, aber diese Bewegung ist nur langsam im Vergleich zu seiner Umdrehungsgeschwindigkeit (G).

Zahlreiche Ursachen verleihen der genauen Kenntniss und der fortgesetzten Untersuchung der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft ein hohes Interesse. Wie im Eingange erwähnt, ist die atmosphärische Luft ein Gemenge von Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Wasserdampf, Kohlensäure, Ammoniakgas und von mehreren anderen Gasen und Dämpfen, deren Gegenwart nur vermuthet werden kann. Der Gehalt der Luft an Wasserdampf ist die Ursache von Thau, Regen, Hagel, Schnee, und die Grösse desselben hat auf manchfaltige Erscheinungen den wichtigsten Einfluss. Das Sauerstoffgas der Luft wird für den Athmungsprocess, für die Verbrennung, für Verwesung, für Oxydationen überhaupt, in ungeheurer Menge verbraucht, und es drängt sich daher sofort die Frage auf: giebt sich eine beachtenswerthe Verminderung des Sauerstoffgehalts der Luft zu erkennen? Sowohl bei dem Athmen, als auch bei der Verbren-

nung der Heiz- und Leucht-Materialien und bei der Verwesung kommt für den direct oder indirect oxydirten Kohlenstoff ein dem Volumen des dabei verbrauchten Sauerstoffgases ziemlich gleiches Volumen Kohlensäuregas in die Luft, und man muss daher fragen: findet eine nachweisbare Vermehrung des Kohlensäuregehaltes der Luft satt? Durch Liebig's Untersuchungen scheint es zweifellos, dass der Stickstoff der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen aus dem Ammoniak der Luft hergenommen wird.

Wir wollen nun in dem Folgenden die einzelnen Bestandtheile der Luft näher in's Auge fassen, die quantitative Bestimmung derselben und den Einfluss kennen lernen, welchen sie auf die Oeconomie der Natur ausüben.

Den Wasserdampf erhält die atmosphärische Luft von der Oberfläche des Meeres, der Seen, der Flüsse und des feuchten Bodens. Die Menge des Wasserdampfs, welche in die Luft aufsteigen kann, wird im Allgemeinen durch ihre Temperatur bestimmt (siehe im ersten Theile: Diffusion der Dämpfe in die atmosphärische Luft, auch oben bei Wasser); sie ist grösser in heissen Gegenden, als in kälteren, grösser im Sommer, als im Winter, grösser bei Tage, als bei Nacht. Sehr verschiedenartige Umstände haben aber noch ausserdem Einfluss auf den Wassergehalt und selten oder nie ist derselbe so gross, als er nach der stattfindenden Temperatur sein könnte, das heisst, selten oder nie ist die Luft vollständig mit Wasserdampf gesättigt.

Zur Ermittelung des Feuchtigkeitszustandes der Luft bedient man sich gewöhnlich der Hygrometer (siehe diese im ersten Theile), von denen einige nur angeben, ob die Luft trockener oder feuchter ist, andere auch eine Bestimmung der Menge des Wasserdampfes zulassen. Die absolute Menge des Wasserdampfes wird durch die Tension (Spannkraft) des vorhandenen Wasserdampfes ausgedrückt (Seite 70). Die relative Menge des Wasserdampfes ist der Quotient aus der ersteren, dividirt durch die, welche vermöge der Temperatur vorhanden sein könnte. Die relative drückt den Grad der Sättigung des Raumes mit Wasserdampf aus, und von ihr hängen die hygroskopischen Erscheinungen ab. Ist durch das Hygrometer ermittelt worden, dass die Tension des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes 4 Linien beträgt, und zeigt das Barometer einen Atmosphärendruck von 336 Linien, so macht die absolute Volumenmenge des Wasserdampfes in einem gegebenen Raume $^4/_{336}$, das ist $^1/_{84}$ desselben aus, oder sie steht im Verhältnisse von 1 : 83 zur Menge der trockenen Luft. Wäre die Temperatur der Luft zugleich 20° C., so würde die Tension des Wasserdampfes nahezu 8 Linien betragen können (siehe Tabelle im ersten Bande, und oben bei Wasser), und folglich würde die relative Dampfmenge oder Feuchtigkeit der Luft nur $^4/_8$ oder $^1/_2$ sein. Kämtz giebt die folgenden Mittel der absoluten und relativen Dampfmenge in unseren Gegenden, nach von ihm zu Halle angestellten Versuchen.

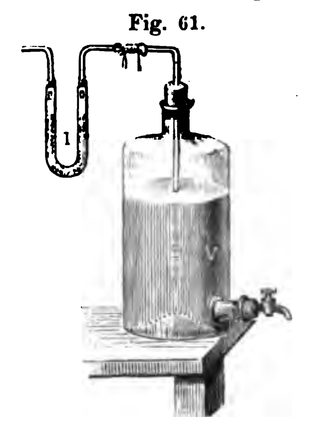
Dampf-menge.	Januar.	Februar.	März.	April.	Mai.	Juni.	Juli.	August.	Septemb.	October.	Novemb.	Decemb.
absolute	1,85	2,02	2,29	2,70	3,52	4,58	5,11	4,74	4,24	3,49	2,52	2,44
relative	85,8	81,0	77,3	71,3	69,2	71,0	68,5	66,1	72,8	78,9	85,6	86,8

Die absolute Tension ist in Pariser Linien ausgedrückt. Man erkennt, dass die absolute Feuchtigkeit in den wärmeren Monaten grösser, die relative kleiner ist. In heissen Klimaten ist die absolute Menge des Wasserdampfes bedeutend grösser, sie betrug z. B. zu Benares in Indien im Juli 1825 im Mittel 11,79 Par. Linien, und da der Druck der Atmosphäre 328,68''' betrug, so war der Druck der trockenen Luft: 316,89''' (Poggendorff a. a. O.).

Wir verdanken Brunner die sehr einfache und vortreffliche Methode zur directen Bestimmung des Wassergehalts der atmosphärischen Luft, welche jetzt allgemein befolgt wird und deren Princip auch für andere Zwecke, namentlich auch für die Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft in Anwendung kommt. Man lässt nach derselben ein genau zu messendes Volumen der Luft durch gewogene Glasröhren gehen, worin sich Substanzen befinden, welche das Wasser zurückhalten, also Substanzen, wie sie zum Trocknen der Gase benutzt werden. Die Gewichtszunahme dieser Röhren ergiebt die Menge des Wassers. Wie man das Volumen der Luft erfährt, in welcher diese Wassermenge enthalten ist, wird sich aus der näheren Betrachtung der Methode herausstellen.

Der erforderliche Apparat besteht im Wesentlichen aus dem schon Seite 82 erwähnten Aspirator Fig. 61. Ist das mit Wasser gefüllte, etwa 10 bis 15 Liter fassende Gefäss *V*, wie es die Abbildung zeigt, mit der U-förmigen Röhre *I* verbunden, worin Chlorcalcium in Stücken oder mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücken enthalten sind, so wird beim Oeffnen des Hahnes, in dem Maasse als das Wasser abfliesst, Luft durch die Röhre *I* gesogen werden, und diese Luft wird ihren ganzen Wassergehalt darin zurücklassen, wenn ihre Geschwindigkeit nicht eine zu grosse ist, was sich durch Stellung des Hahns reguliren lässt. Die Menge des abfliessenden Wassers kann durch Messen oder Wägen desselben ermittelt werden. Man lässt entweder das Wasser aus dem Hahne in eine geräumige bauchige Flasche mit etwas langem und engem Halse fliessen, von welcher bekannt ist, wie viel Cubikcentimeter Wasser sie bei

Fig. 61.



einer bestimmten Temperatur fasst, wenn sie damit bis zu einer Marke am Halse (einem Feilstrich) gefüllt ist, oder man fängt das Wasser in einer tarirten Flasche auf, bestimmt dessen Gewicht in Grammen auf der Waage und berechnet daraus das Volumen in Cubikcentimetern. Hat man die Capacität des Aspirators selbst vorher ermittelt, unter Berücksichtigung des nach dem Abfliessen durch Adhäsion zurückgehaltenen Wassers, und lässt man das Wasser völlig abfliessen, so ist natürlich das Volumen desselben gleich der Capacität des Aspirators *).

---

*) Um die Capacität der Flasche, welche zum Messen des abfliessenden Wassers dienen soll, zu ermitteln, tarirt man dieselbe auf einer grossen, möglichst genauen Waage, füllt sie mit Wasser bis zu der Marke, wägt sie wieder, und bestimmt dann die Temperatur des Wassers. Man erfährt so, wie viel Grammen Wasser von der betreffenden Temperatur die Flasche fasst, wozu ich bemerken will, dass ein Zollpfund = 500 Grammen, ein Preussisches, Hannöversches, Braunschweigisches Pfund = 467,711 Grammen. Um das Volumen des Wassers, in Cubikcentimetern ausgedrückt, zu erfahren, ist das Gewicht mit dem Volumen von 1 Gramme Wasser von der betreffenden Temperatur zu multipliciren, was aus der Seite 68 mitgetheilten Tabelle über das Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen zu ersehen. Angenommen, das Gewicht des Wassers sei zu 10125 Grammen gefunden worden und die Temperatur des Wassers sei + 15° C., so ist das Volumen: 10125 × 1,00087 = 10133,8 CC. 1 Gramm Wasser ist nämlich, nach der Tabelle, bei + 15° C = 1,00087 CC. Auf gleiche Weise berechnet man natürlich auch das Volumen des aus dem Aspirator abgeflossenen Wassers, wenn dasselbe nicht gemessen, sondern gewogen wird. Muss die Maassflasche, während eines Versuchs mit dem Aspirator, entleert werden, was der Fall, wenn das Mehrfache ihrer Capacität an Luft durch den Aspirator eingesogen werden soll, wozu auch der Aspirator wiederholt gefüllt werden kann, so bestimmt man, um des lästigen Austrocknens überhoben zu sein, wie viel die Flasche im nicht ausgetrockneten Zustande Wasser fasst. Man spült die Flasche mit Wasser aus, lässt sie etwas austropfen und stösst sie dann wiederholt mit der Oeffnung gegen die Hand, um so viel als möglich das zurückgebliebene Wasser zu entfernen; dann tarirt man sie, füllt sie bis zur Marke mit Wasser und wägt sie wieder. Die Differenz ist das Gewicht Wasser, welches die nicht ausgetrocknete Flasche fasst. Giesst man dann, zur Controle, das Wasser wieder aus der Flasche und behandelt man diese, wie angegeben, so wird sie, wenigstens sehr annähernd, wieder das Taragewicht zeigen, als Beweis, das die zurückbleibende Menge Wasser, unter gleichen Umständen, sehr nahe gleich ist. Wie leicht einzusehen, wird eine solche Flasche auch das erstemal nicht trocken unter den Aspirator gesetzt; nach jeder Füllung bis zur Marke wird sie, während der Hahn des Aspirators geschlossen ist, entleert und auf besprochene Weise von dem innen anhängenden Wasser befreit. Mit Hülfe einer solchen Flasche ermittelt man auch die Capacität des Aspirators, wenn dieser sehr gross, indem man zusieht, wie oft die Flasche aus dem ganz vollen Aspirator gefüllt wird. Den letzten Antheil des Wassers, welcher zur vollständigen Füllung der Flasche nicht ausreicht, fängt man in einer tarirten Flasche auf und wägt ihn. Angenommen, die Messflasche fasse, unausgetrocknet, 10120 Grammen Wasser von 15° C. und der Aspirator habe 3 Füllungen der Flasche und ausserdem 5060 Grammen Wasser gegeben, so wird die Capacität desselben bei 15° C. 3 × 10120 + 5060 = 35420 Grammen Wasser sein, welche 35451 CC. ent-

Die Luft gelangt absolut trocken in den Aspirator *V*; wenn derselbe daher eine Flüssigkeit enthielte, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht bemerkbar verdampfte, z. B. Quecksilber oder Oel, so würde das Volumen des abgeflossenen Wassers gleich sein dem Volumen der in dem Aspirator enthaltenen Luft. Der Aspirator enthält aber Wasser, die eintretende Luft wird also beim Eintreten in denselben um den Betrag des bei der stattfindenden Temperatur sich bildenden Wasserdampfs ausgedehnt. Man hat daher bei der Reduction des aus dem abgelaufenen Wasser gefundenen Volumens feuchter Luft auf die Normaltemperatur (0°) und den Normalbarometerstand (760^{mm}), die Tension des Wasserdampfs bei der Temperatur, welche das Thermometer nach Beendigung des Versuchs im Aspirator zeigt, von dem zeitigen Barometerstande abzuziehen, um das Volumen der trockenen Luft zu erhalten. Aus diesem Volumen der Luft wird nun ihr Gewicht berechnet, wenn das Gewicht des Wassers in einem bestimmten Gewichte der Luft, z. B. in 1000 Gewichtstheilen, gefunden werden soll, oder aber es wird aus dem Gewichte des gefundenen Wassers (der Gewichtszunahme der Röhre *I*) das Volumen des Wassergases (Wasserdampfs) berechnet, wobei man das specif. Gew. des Wasserdampfs bei 0° = 0,622 setzt, nach welchem 1 Grm. (1 CC.) Wasser = 1243 CC. Wasserdampf von 0°.

Brunner liess in einem Versuche aus dem Aspirator 12972,5 Grm. ausfliessen, bei 10° C. und 26″ 8‴ B. = 722^{mm} *) 12972,5 Grm. Wasser von 10° C. sind 12976 CC. Die feuchte Luft im Aspirator betrug also 12976 CC. bei 10° C. und 722^{mm} B.

Die Tension des Wasserdampfs bei 10° C. beträgt, nach der Tabelle

---

sprechen. Wem es um grössere Genauigkeit zu thun, der kann bei Bestimmungen der Capacität der Messflasche alle erforderlichen Correctionen berücksichtigen, so vor allen die Correction in Betreff der Luft. Die 10120 Grammen Wasser von 15° C., deren Volumen 10129 CC. beträgt, verdrängen 10129 CC. Luft von 15° aus der Flasche, welche bei der Bestimmung der Tara der Flasche mit gewogen sind, deren Gewicht also addirt werden muss. Es beträgt ohngefähr 12 Grammen. Zieht man davon $1/_8$, also 1,5 Grammen für die durch die Gewichtsstücke verdrängte Luft ab, so bliebe zu addiren: 10,5 Grammen, und es erhöht sich hiernach die Capacität der Messflasche auf 10130,5 Grm. = 10139 CC. Die Capacität des Aspirators erhöht sich dadurch um 35 CC., nämlich von 35451 auf 35486 CC. (Siehe im ersten Bande: Wägen.)

*) Man benutzt in Deutschland, wie in Frankreich, diejenigen Gewichte der Volumen-Einheiten der Gase, welche für den Druck von 760^{mm} gelten. Deshalb darf man in den Fällen, wo aus dem Volumen eines Gases sein Gewicht berechnet werden soll, bei der Correction des Volumens, den Normaldruck (Normalbarometerstand) nicht 28″ setzen, sondern muss man denselben 760^{mm} setzen. 28 Par. Zoll sind nämlich, wie oben gesagt, nicht gleich 760 Millimeter, sondern gleich 757,96 Millimeter. Wenn daher das Barometer nicht mit einer Millimeterscala versehen ist, so verwandelt man die Zolle und Linien in Millimeter. Die folgende Tabelle überhebt der Rechnung:

Seite 71 9mm, diese von dem Barometerstande abgezogen, bleiben 713mm. 12976 CC. bei 713mm B. und 10° C. sind aber bei 760mm B. und 0° C. = 11743 CC. = 15,186 Grm. *)

Die Röhre *I* hatte 0,094 Grm. an Gewicht zugenommen, es beträgt daher die Menge des in 1000 Gewichtstheilen Luft enthaltenen Wassers: 6,169 Gewichtstheile. (Pogg. Annalen Bd. 20. Seite 274. Die Zahlen sind nach den neuen Bestimmungen der Tension, des Ausdehnungscoefficienten der Luft und des Gewichts von 1 CC. Luft umgerechnet.)

Zoll	Lin.	Millimet.	Zoll	Lin.	Millimet.	Zoll	Lin.	Millimet.	Lin.	Mlm.
26	0	703,82	27	0	730,89	28	0	757,96	0,1	0,22
	1	706,07		1	733,15		1	760,22	0,2	0,45
	2	708,33		2	735,40		2	762,47	0,3	0,67
	3	710,59		3	737,66		3	764,73	0,4	0,90
	4	712,84		4	739,91		4	766,98	0,5	1,12
	5	715,10		5	742,17		5	769,24	0,6	1,35
	6	717,36		6	744,42		6	771,49	0,7	1,57
	7	719,61		7	746,68		7	773,75	0,8	1.80
	8	721,86		8	748,94		8	776,11	0,9	2,020
	9	724,12		9	751,19		9	778,26		
	10	726,38		10	753,45		10	780,51		
	11	728,63		11	755,70		11	782,77		

*) Bezeichnet man mit V das Volumen der feuchten Luft in CC., mit t die Temperatur, mit H den zeitigen Barometerstand (in Millimetern), mit f die Tension des Wasserdampfs in Millimetern, so ist das Gewicht der trockenen Luft:

$$P = V \,.\, 0{,}0012932 \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}003665 \,.\, t} \,.\, \frac{H - f}{760},$$

oder: $$P = 0{,}0012932 \,.\, \frac{V \,.\, (H - f)}{(1 + 0{,}003665 \,.\, t) \,.\, 760}$$

in welcher Formel 0,0012932 das Gewicht von 1 CC. Luft bei 0° C. und 760mm B. in Grammen und 0,003665 der Ausdehnungscoefficient der Luft.

In unseren Beispielen ist daher:

$$P = 0{,}0012932 \,.\, \frac{12976 \,.\, 713}{1{,}03665 \,.\, 760}.$$

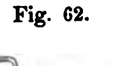
Die Berechnung ist, bei Anwendung von Logarithmen, sehr schnell ausgeführt, nämlich:

log. 12976 = 4,1131408		log. 1,03665 = 0,0156322	
+ log. 713 = 2,8530895		+ log. 760 = 2,8808136	
6,9662303		2,8964458	
− 2,8964458			
4,0697845			
+ log. 0,0012932 = 0,1116657 − 3			
1,1814502	Zahl: 15,186.		

0,094 Grm. (CC.) Wasser sind 116,8 CC. Wasserdampf von 0^0 und 760^{mm} oder 127,4 CC. bei 10^0 und 722^{mm}, das ist bei der Temperatur und dem Barometerstande zur Zeit des Versuchs. Da nun 12976 CC. feuchte Luft des Aspirators = 12814,3 CC. trockener Luft, so hat die bei der Temperatur und bei dem Barometerstande des Versuchs durch die Röhre *I* gegangene Luft im Ganzen bestanden aus 12814,3 CC. trockener Luft und 127,4 CC. Wasserdampf oder Wassergas, sie hat also in 1000 Vol. 9,9 Vol. Wasserdampf enthalten. Bei dem Durchgange durch die Röhre *I* sind die 127,4 CC. Wasserdampf zurückgehalten worden, und die in den Aspirator gelangten 12814,3 CC. trockener Luft sind durch Sättigung mit Wasserdampf zu 12976 CC. völlig feuchter Luft geworden.

Wie leicht einzusehen, ist man an die Form des Fig. 61 abgebildeten Aspirators durchaus nicht gebunden; man kann Gefässe anderer Gestalt, selbst Fässer anwenden. Fig. 62 zeigt einen Aspirator von Zinkblech, der sehr bequem beim Gebrauch ist. In *b* befestigt man, wie es die Abbildung zeigt, die gebogene Glasröhre, mit welcher die U-förmigen Absorptionsröhren durch Kautschukröhrchen verbunden werden. In *c* wird, ebenfalls mittelst eines durchbohrten Korkes, schon vor dem Versuche das Thermometer befestigt, welches die Temperatur der Luft im Aspirator anzeigen soll. *d* dient zum Wiederfüllen des Aspirators mit Wasser.

Fig. 62.





Man wird bemerken, dass in Fig. 61 die Röhre, durch welche die Luft in den Aspirator tritt, tief hinab in das Wasser reicht, während dies in Fig. 62 nicht der Fall ist. Bei der ersteren Einrichtung fliesst das Wasser mit gleicher Geschwindigkeit ab, so lange die Oeffnung der Röhre sich unter Wasser befindet, denn die drückende Wassersäule ist so lange immer dieselbe, nämlich die zwischen dieser Oeffnung und der Abflussöffnung befindliche Wassersäule. Bei der letzteren Einrichtung, wo nämlich die fragliche Röhre nicht in das Wasser des Aspirators hinabreicht, wechselt der Druck mit dem Stande des Wassers im Aspirator, und muss man den Abfluss des Wassers durch wechselnde Stellung des Hahns reguliren. Das Durchgehen der Luft durch das Wasser des Aspirators hat auch den Vortheil, dass sich die Luft schneller mit Wasserdampf sättigt, also nach Beendigung des Versuchs wirklich im Maximum der Feuchtigkeit befindet. Damit nicht Wasserdampf aus dem Aspirator in die Absorptionsröhren gelangen kann, bringt man in allen Fällen zwischen diese und den Aspirator eine nicht gewogene U-förmige Röhre mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein. Eine andere Form des Aspirators werden wir weiter unten, bei der Bestimmung der Kohlensäure, kennen lernen.

Verschiedene Ursachen veranlassen die Abscheidung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfs. Die Oberfläche der Erde wird durch Ausstrahlung abgekühlt und bewirkt so die Niederschlagung von Thau aus der mit ihr in Berührung befindlichen Luftschicht, auch in Folge verschiedener Processe, welche in der Atmosphäre selbst vorgehen, wird der Wasserdampf zu Tropfen verdichtet. Die folgenden Ursachen sind es, welche vorzüglich die Bildung von Wolken und von Regen veranlassen. 1) Das Aufsteigen der Luftströme in der Atmosphäre, und die hierbei erfolgende Verdünnung der Luft, welche von Abkühlung begleitet ist. Man bemerkt eine Wolke unter der Glocke einer Luftpumpe, auf deren Teller man ein wenig Wasser gesprengt hat, wenn man zwei oder drei rasche Züge mit der Pumpe thut; die Ursache ist die erwähnte. Man kann diese Ursache auch in Thätigkeit sehen bei der Bildung von Wolken und Nebeln, welche auf den Spitzen der Berge lagern. Dem über ein flaches Land wehenden Winde wird durch ein Gebirge ein Hinderniss in den Weg gelegt; indem nun die Strömung in die Atmosphäre aufsteigt, übersteigt sie das Hinderniss und erzeugt eine Wolke, während sie über das Gebirge geht, welche auf dessen Gipfel zu ruhen scheint. 2) Das Vermischen von entgegengesetzten Strömungen warmer und kalter Luft, welche beide mit Feuchtigkeit gesättigt sind, kann die Ursache von Regen sein, weil, wie Hutton zuerst schloss, diese Strömungen, wenn sie sich vermischen und eine mittlere Temperatur annehmen, unfähig sind, die mittlere Quantität Wasserdampf aufgelöst zu halten. Angenommen, es würden gleiche Volumina Luft von 16° und 4° beide mit Wasserdampf gesättigt, mit einander gemengt. Die Tension des Dampfes bei der erstern Temperatur beträgt 13,5^{mm} Quecksilber, und bei der letzten 6^{mm}, die mittlere Tension würde also 9,75^{mm} betragen. Aber die Tension des Wasserdampfes bei 10°, das ist bei der mittleren Temperatur, beträgt nur 9,1^{mm}; und es muss daher der Ueberschuss über die mittlere Tension, das ist, der Dampf von 0,65^{mm} Tension, als Regen verdichtet werden. Dies ist indess eine geringfügige Ursache des Regens im Vergleich mit der folgenden. 3) Das Zusammentreffen der warmen Luftströme mit der kalten Oberfläche der Erde scheint die gewöhnlichste Ursache ihrer Abkühlung und der Niederschlagung von Regen aus denselben zu sein. Angenommen, es sei die Temperatur 0° C. und durch einen Südwestwind steige das Thermometer bis auf 12°. Wenn nun der Wind von 12° mit Wasserdampf gesättigt ist, und dann bis auf 0° abgekühlt wird, wie es bei seinem ersten Eintreffen der Fall ist, so wird die Feuchtigkeit, welche er entlassen muss, sehr beträchtlich sein, wie es die folgende Rechnung zeigt.

Tension des Wasserdampfes bei	12° C.	10,4 Millimeter
» » » »	0° C.	4,6 »
	Verdichtet	5,8 Millimeter.

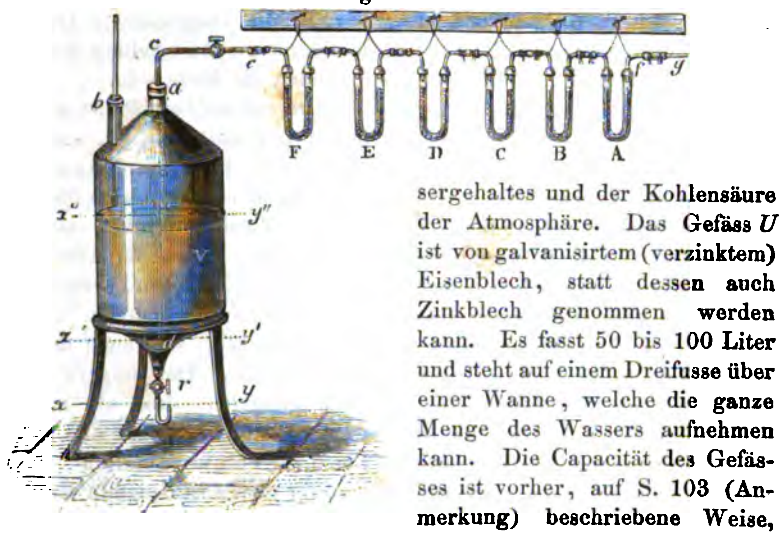
Wenn sich Wolken bei einer Temperatur unter 0° bilden, so wird der Wasserdampf zu kleinen nadelförmigen Krystallen, zu Schnee, ver-

dichtet, welche oft in Winkeln von 60° und 120° divergiren, wie es auch die zarten Krystalle des gefrierenden Wassers thun. Der Schnee kann zwar eine sehr verschiedene Anordnung dieser Spiesschen zeigen, aber während eines und desselben Schneefalls zeigen alle Flocken eine und dieselbe Form. Hagel entsteht auch durch Kälte, aber unter ganz verschiedenen Umständen. Er kommt nur im Sommer oder in warmen Klimaten vor, und immer nur, so lange die Sonne über dem Horizonte steht. Er scheint sich in einem feuchten, aufsteigenden Luftstrome zu bilden, welcher durch Verdünnung stark abgekühlt wird, und dessen Aufsteigungsgeschwindigkeit hinreichend gross ist, um die fallenden Hagelkörner so lange auf derselben Stelle zu halten, bis sie eine beträchtliche Grösse erreicht haben. Die Bildung von Hagel ist stets mit Donner und Elektricitäts-Erscheinungen begleitet, und es hat sich ergeben, dass kleinere Districte vor seinen Verheerungen durch zahlreiche Blitzableiter geschützt werden können. (G.)

Die Gegenwart der Kohlensäure in der Luft wird leicht dadurch erkannt, dass sich Kalkwasser, der Luft ausgesetzt, mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk überzieht. Sowohl Thénard als auch Saussure bestimmten die Menge der Kohlensäure auf die Weise, dass sie ein beträchtliches Volumen der Luft mit Barytwasser zusammenbrachten, den entstandenen kohlensauren Baryt sammelten und wogen. Diese mühsame Weise der Bestimmung ist durch Brunner beseitigt worden, welcher zur Ermittelung des Kohlensäuregehalts der Luft denselben bequemen Weg empfiehlt, den er zur Bestimmung des Wassergehaltes betreten hat. Man lässt nämlich, mit Hülfe eines Aspirators, die Luft zuerst durch Röhren gehen, in denen ihr die Feuchtigkeit entzogen wird, dann durch Röhren, in denen sich Substanzen befinden, welche die Kohlensäure zurückhalten, wozu sich Stücke von befeuchtetem Kalihydrat oder mit sehr concentrirter Kalilauge benetzte Bimssteinstücke eignen. Die Gewichtszunahme der letzteren Röhren zeigt das Gewicht der aufgenommenen Kohlensäure an. Das Volumen der Luft wird, wie oben angegeben, aus dem Volumen des abgeflossenen Wassers berechnet. Die Correction wegen der Tension der Wasserdämpfe in dem Aspirator kann, wegen des so äusserst geringen Gehaltes der Luft an Kohlensäure, unterlassen werden, es genügt, die Correction wegen der Temperatur und des Barometerstandes auszuführen. Man berechnet nun entweder aus dem corrigirten Volumen der Luft das Gewicht der Luft und erhält so den Kohlensäuregehalt in Gewichtstheilen, oder man berechnet das gefundene Gewicht der Kohlensäure auf Volumina und erhält dann den Gehalt in Maasstheilen. 1000 CC. Kohlensäuregas wiegen bei 0° und 760^{mm} B. 1,977 Grm. Um ein Resultat zu erhalten, welches Zutrauen verdient, darf man ein nicht zu kleines Volumen Luft der Untersuchung unterwerfen; mindestens 25000 CC. Luft müssen durch den Aspirator eingesogen werden.

Fig. 63 zeigt einen Aspirator, wie er von **Regnault** empfohlen ist, mit vollständigem Apparate zur gleichzeitigen Bestimmung des Was-

Fig. 63.



sergehaltes und der Kohlensäure der Atmosphäre. Das Gefäss *U* ist von galvanisirtem (verzinktem) Eisenblech, statt dessen auch Zinkblech genommen werden kann. Es fasst 50 bis 100 Liter und steht auf einem Dreifusse über einer Wanne, welche die ganze Menge des Wassers aufnehmen kann. Die Capacität des Gefässes ist vorher, auf S. 103 (Anmerkung) beschriebene Weise, ermittelt. Die gebogene und mit einem Hahne versehene Metallröhre *c* ist ein für allemal, mittelst eines Metallstöpsels und geschmolzenen Wachses in der Tabulatur *a* befestigt. In der Tabulatur *b* befindet sich, gehalten von einem durchbohrten Korke, das Thermometer, dessen Gefäss gegen die Mitte von *V* hinabreicht; sie dient auch zum Füllen von *V* mit Wasser. Die durch den Hahn *r* zu verschliessende Abflussröhre ist, wie man sieht, am Ende aufwärts gebogen, um zu verhindern, dass die äussere Luft in *V* trete, nachdem das Wasser völlig abgeflossen. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass man dem Dreifusse, der das Gefäss *V* trägt, auch eine Höhe geben kann, welche gestattet, eine ausgemessene Flasche unter die, dann nicht gekrümmte, Ausflussröhre zu stellen.

Von den sechs U-förmigen Röhren, welche durch Kautschuk mit *c* und unter einander verbunden sind, und deren Körke mit Siegellack überzogen sind, enthalten *A* und *B* mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke, *C* und *D* mit concentrirter Kalilauge benetzte Bimssteinstücke, und *E* und *F* wiederum schwefelsäurehaltigen Bimsstein. *A* und *B* werden vor dem Versuche zusammen gewogen; ihre Gewichtszunahme nach dem Versuche ergiebt die Menge des Wassers der Luft; die Röhren *C*, *D* und *E* werden ebenfalls zusammen gewogen; ihre Gewichtszunahme entspricht der Menge der Kohlensäure. Die Röhre *E*, worin sich, wie gesagt, schwefelsäurehaltiger Bimsstein befindet, ist deshalb mit den Röhren *CD*, welche die Kohlensäure absorbiren, verbunden, damit darin die geringe Menge von Wasserdampf zurückgehalten werde, welche durch die trockene Luft aus *C* und *D* entführt werden möchte. Die Röhre *F* endlich, welche

nicht gewogen wird, soll verhindern, dass Wasserdampf aus dem Aspirator nach E gelangen kann.

Wie der Kohlensäuregehalt einer Luft ermittelt werden kann, wenn dieselbe reich an Kohlensäure ist, wie z. B. die ausgeathmete Luft und die Luft von Feuerungen, oder wenn überhaupt die Anwendung des Aspirators unmöglich ist, davon wird weiter unten die Rede sein.

Wie jeder Gegenstand, welcher die Atmosphäre betrifft, ist auch die Menge der Kohlensäure, welche in der Luft enthalten ist, sorgfältig von den beiden Saussure's ermittelt worden. Der ältere Saussure entdeckte das Vorhandensein dieses Gases in der Atmosphäre über dem ewigen Schnee des Montblanc, so dass kein Zweifel darüber stattfinden kann, dass nicht die Kohlensäure durch die ganze Masse der Atmosphäre verbreitet sei. Abgesehen von den sehr localen Einflüssen, welchen das Athmen in eingeschlossenen Räumen und die Verbrennungen auf den Betrag des Kohlensäuregehaltes der Luft haben, zeigt sich auch der Kohlensäuregehalt der Luft im Freien nicht constant. Der jüngere Saussure hat durch eine Reihe von Analysen gefunden, dass als mittleres Verhältniss 4,1 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft enthalten sind; aber die Menge derselben schwankte von 5,74 Vol. als Maximum, bis zu 3,15 Vol. als Minimum. Hiermit fast völlig übereinstimmende Resultate hat Verver, nach der Brunner'schen Methode, erhalten. 90 Versuche ergaben als Maximum 5,05, als Minimum 3,57, als Mittel 4,188 Vol. Lewy fand in der normalen Luft Neu-Granadas 4,008 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft.

In höheren Gegenden, wie auf dem Gipfel hoher Berge, wo keine oder doch nur eine unbedeutende Vegetation sich zeigt, ist die Kohlensäure reichlicher vorhanden, als auf den Ebenen; eine Vertheilung, welche zeigt, dass die Wirkung der Vegetation auf der Oberfläche der Erde hinreicht, um die Menge der Kohlensäure in der Atmosphäre, innerhalb einer gewissen Gränze niedrig zu halten. Die neuesten Versuche über den Kohlensäuregehalt der Luft in den Alpen, von Schlagintweit, bestätigen dies. Schlagintweit fand in einer Höhe von 2478 Meter den Kohlensäuregehalt zu 4,7, in einer Höhe von 3365,8 Meter aber zu 5,8 Vol. in 10000 Vol. Luft. Diese Höhe ist aber wahrscheinlich die Gränze der progressiven Zunahme. (Pogg. Annalen, Bd. 76, S. 442, wo sich auch eine sehr vollständige Literatur über den Kohlensäuregehalt der Luft findet. Die Versuche verlieren dadurch etwas an Bedeutung, dass sie mit sehr kleinen Mengen Luft angestellt sind.)

Sehr anhaltender Regen vermindert den Kohlensäuregehalt der Luft (wie auch den Sauerstoffgehalt, siehe unten). So fand Lewy in Bogata, Neu-Granada, in der Regenzeit im Mittel 3,822 Vol., in der trockenen Jahreszeit 4,573 Vol., als Minimum in der Regenzeit 3,609 Vol., als Maximum in der trockenen Jahreszeit 5,048 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft. Nach kurze Zeit andauerndem Regen scheint der Kohlensäuregehalt etwas zu steigen (Saussure, Schlagintweit).

Zunächst der Oberfläche der Erde findet sich die Kohlensäure während des Sommers in grösserer Menge als im Winter, und während der Nacht in grösserer Menge als am Tage, nach einem Mittel aus zahlreichen Beobachtungen. Die Luft über dem Meere enthält am Tage etwas mehr Kohlensäure (auch Sauerstoff) als während der Nacht, wahrscheinlich in Folge des wärmenden Einflusses der Sonne auf das Meer, welcher die Entwickelung der an Kohlensäure (und Sauerstoff) reichen Luft des Meerwassers veranlasst. Lewy fand um 3 Uhr des Morgens auf dem atlantischen Ocean 3,346 Vol., um 3 Uhr des Nachmittags 5,420 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft.

Eine ungeheure Menge Kohlensäuregas wird, nach Boussingault's Beobachtungen, aus den hohen Kegeln der thätigen Vulcane Americas ausgestossen, was zum Theil wenigstens die grossen Mengen dieses Gases an den betreffenden Orten erklären lässt. Das Gas, welches die Vulcane der alten Welt ausstossen, ist nach Davy und Anderen vorzugsweise Stickstoffgas. Auch bei bedeutenden Steppenbränden und Bränden zur Urbarmachung des Bodens, zeigt sich der Kohlensäuregehalt der Luft vergrössert; so fand Lewy in diesen Fällen bis zu 49 Vol. Kohlensäuregas in 10000 Vol. Luft (Comptes rendus, 1851, Bd. 33, S. 348).

Mène glaubt neuerlichst gefunden zu haben, dass alle Bestimmungen des Kohlensäuregehalts der Luft, nach dem Brunner'schen Verfahren, das heisst, durch Ermittelung der Gewichtszunahme von Kaliröhren, ein unrichtiges Resultat, nämlich den Kohlensäuregehalt zu gross ergeben, weil die Luft niemals völlig getrocknet in die Absorptionsröhren gelange, also stets noch Feuchtigkeit an das Kali abgebe. Er fand, nach einer abgeänderten Methode, nur 2,5 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft, während die bisher übliche Methode 5,1 Vol. ergab. Seine neu abgeänderte Methode scheint aber keineswegs einen hohen Grad von Sicherheit und Genauigkeit darzubieten. (Comptes rendus, 1851, Bd. 33, Seite 222.)

Nachdem man erkannt hatte, dass bei dem Athmungsprocesse das Sauerstoffgas der Luft absorbirt wird, dass also das Sauerstoffgas eine Bedingung des Lebens sei, lag es sehr nahe, die Güte der Luft, wenn man so sagen darf, nach der Grösse ihres Sauerstoffgehaltes zu beurtheilen, namentlich die Unfähigkeit der Luft, das Leben zu unterhalten, einem Mangel an Sauerstoff zuzuschreiben. Die Lehre von der Ermittelung des Sauerstoffgehaltes der Luft wurde deshalb Eudiometrie (Luftgütemesskunst, Messkunst der gesunden Beschaffenheit der Atmosphäre) genannt, und die für diesen Zweck gebrauchten Apparate und Instrumente erhielten den Namen Eudiometer. Man weiss jetzt, dass nicht sowohl ein Mangel an Sauerstoff, sondern dass die Gegenwart von Kohlensäure und vielleicht von noch anderen Gasen und Dämpfen, der Luft nachtheilige Eigenschaften ertheilt und sie der Fähigkeit beraubt, das Leben zu unterhalten.

Die Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft zerfallen in drei Classen.

1) Man entzieht entweder einem gemessenen Volumen Luft, durch leicht oxydirbare Körper, den Sauerstoff, wo dann die Volumverminderung dem Gehalte an Sauerstoffgas entspricht (Methode von Berthollet, Volta, Liebig und Anderen).

2) Man lässt den Sauerstoff der Luft durch eine gewogene Menge eines oxydirbaren Körpers absorbiren und bestimmt das Volumen des zurückbleibenden Stickstoffgases, wo man dann aus dem Gewichte des Sauerstoffs das Volumen des Sauerstoffgases oder aus dem Volumen des Stickstoffgases das Gewicht des Stickstoffs berechnen kann (Methode von Brunner).

3) Man bestimmt den Sauerstoff durch die Gewichtszunahme eines oxydirbaren Körpers, wie eben angegeben, und wägt den zurückbleibenden Stickstoff unmittelbar (Methode von Dumas und Boussingault).

Dass bei allen Methoden die Correctionen in Bezug auf Barometerstand, Temperatur vorzunehmen, eventuell die Feuchtigkeit und Kohlensäure der Luft zu berücksichtigen, resp. zu entfernen sind, versteht sich wohl von selbst.

Zur Hinwegnahme des Sauerstoffs aus einem eingeschlossenen, gemessenen Volumen Luft sind im Verlaufe der Zeit ungemein viele Körper in Vorschlag gebracht worden, namentlich alle die leicht oxydirbaren Körper, welche zur Gewinnung von Stickstoffgas aus der Luft dienen können (Seite 88). Pristley benutzte dazu das Stickstoffoxydgas, ein Gas, welches mit dem Sauerstoff der Luft rothe salpetrige Dämpfe bildet, die vom Wasser absorbirt werden. Dasselbe hat sich später als ganz ungeeignet erwiesen. — Scheele gebrauchte, mit besserem Erfolge, eine Lösung von Schwefelleber (Schwefelkalium). — Berthollet wandte den Phosphor an. — Gay-Lussac empfahl dünne Streifen von Kupfer, mit Schwefelsäure oder Salzsäure benetzt, in die Luft zu bringen. — Lassaigne nimmt Kupferdrehspähne und Ammoniakflüssigkeit (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 60, S. 375). — Saussure schüttelte die Luft mit metallischem Blei, in Gestalt von sehr feinem Bleischrot oder dünner Drehspähne, und ein wenig Wasser (Pogg. Ann. Bd. 38, S. 17). — Dupasquier benutzte Eisenoxydulhydrat, das man durch Zusammenbringen von Eisenvitriol und Kalilauge in der graduirten Röhre bildet, in welcher sich die Luft befindet (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 31, S. 56). — Liebig hat neuerlichst die Pyrogallussäure vorgeschlagen. — Das Wasserstoffgas wurde zuerst von Volta in Anwendung gezogen.

Von allen den genannten Substanzen verdienen jetzt nur der Phosphor, die Pyrogallussäure und das Wasserstoffgas Beachtung, weil man bei deren Benutzung über Quecksilber operiren kann, wodurch allein derjenige Grad von Genauigkeit zu erreichen ist, den man jetzt mit Recht beanspruchen darf.

Eine zweckentsprechende Quecksilberwanne, wie sie überhaupt zum Arbeiten mit Gasen über Quecksilber Anwendung erleiden kann, zeigen die Figuren 64 und 65 im Längen- und Querdurchschnitt, der letztere nach der Ebene $x \ldots y$. Sie ist entweder aus Marmor oder aus hartem, dichtem Holze gehauen und im letzten Falle sorgfältig gefirnisst. Die Linie $z \ldots u$ zeigt den Stand des Quecksilbers an. Für viele Fälle lässt sich eine starke Porzellanreibschale als Quecksilberwanne benutzen und unter manchen Methoden ist der, oben Figur 49 abgebildete Cylinder sehr bequem.

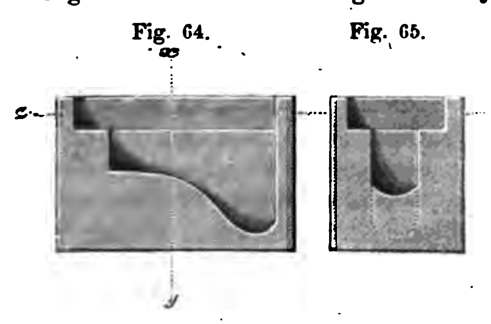


Fig. 64. Fig. 65.

Die graduirten Glasröhren, in denen man der Luft den Sauerstoff entzieht, müssen höchst rein und trocken sein, damit sich das Quecksilber dicht an das Glas anlegen kann. Man spühlt sie erst mit etwas Kalilauge, dann wiederholt mit Wasser aus und trocknet sie, unter wiederholtem Erwärmen, auf die Weise, dass man mittelst einer dünnen Glasröhre, die bis auf den Boden derselben hinabreicht, Luft hindurchsaugt, bis jeder Tropfen Feuchtigkeit beseitigt ist. Das Füllen mit Quecksilber wird am besten mittelst eines Trichters bewerkstelligt, an dessen Spitze, mit Kautschuk oder auf andere Weise, eine enge Glasröhre von der Länge der graduirten Röhre befestigt ist. Das durch diesen Trichter in die Röhre eingegossene Quecksilber schiebt ganz allmälig die Luft aus der Röhre und legt sich mit spiegelblanker Fläche an das Glas (Bunsen). Ist die Röhre zum Ueberlaufen voll, so wird sie oben mit dem Daumen verschlossen und umgekehrt unter das Quecksilber der Wanne gebracht, um die zu untersuchende Luft eintreten zu lassen.

Wegen der geringen Räumlichkeit der Quecksilberwanne muss sich diese Luft in kleinen Gefässen befinden. Man benutzt dazu kleine Medicinflaschen oder kurze und weite Glasröhren. Um die Luft einer Localität in diese Fläschchen oder Röhren zu bringen und unverändert darin aufbewahren zu können, verfährt man auf folgende Weise: Man zieht den Hals der Flasche vor der Glasbläserlampe ein wenig aus, so dass er an dieser Stelle leicht mittelst des Löthrohrs zugeschmolzen werden kann, aber doch noch weit genug bleibt, um eine feine Glasröhre hindurchzustecken. Nachdem man hierauf durch eine solche, bis auf den Boden der Flasche hinabreichende Röhre die Luft lange genug eingesogen oder mit einem Blasebalge eingeblasen hat, wird der Hals zugeschmolzen (Bunsen). Für viele Fälle reicht auch ein Verschluss der Flaschen mit guten, vorher aufgepassten Körken aus, die man noch mit geschmolzenem Siegellack überziehen kann, und bisweilen lässt sich die Luft bequem auf

die Weise in die Flaschen bringen, dass man dieselben, nachdem sie mit Quecksilber oder mit Wasser gefüllt sind, in der betreffenden Localität entleert.

Die Glasröhren, welche zum Aufsammeln der Luft dienen sollen, sind entweder an einer Seite rund zugeschmolzen und an der anderen zu einem engen Halse ausgezogen, wo sie dann wie die Flaschen gefüllt und hermetisch verschlossen werden, oder sie sind an beiden Seiten ausgezogen, um die Luft durch sie hindurch ziehen zu können, was erforderlich, wenn man die Luft aus unzugänglichen Localitäten zu holen hat, in welchem Falle dann die eine Oeffnung mit Röhren von Glas oder Metall in Verbindung gesetzt wird, die in diese Localitäten münden.

Auf welche Weise die Luft aus den, wie oben angegeben, gefüllten Flaschen oder Röhren in die graduirten Röhren gebracht wird, bedarf wohl kaum einer Erläuterung. Man bricht die zugeschmolzenen Spitzen der Flaschen oder Röhren unter dem Quecksilber der pneumatischen Wanne ab und neigt dieselben, die Oeffnung unter die mit Quecksilber gefüllte Röhre haltend, mehr und mehr, wo dann die Luft in Blasen in dieser in die Höhe steigt. Auch ist es wohl überflüssig, zu bemerken, dass, wenn die Luft des Locales untersucht werden soll, in welchem die Quecksilberwanne steht, man nur nöthig hat, die graduirte Röhre zum Theil mit Quecksilber zu füllen und umzukehren, um diese Luft in der Röhre zu haben.

Die in die Röhre gebrachte Luft ist in der Regel weder völlig trocken, noch völlig mit Wasserdampf gesättigt; um ihr Volumen genau bestimmen zu können, muss sie in den einen oder anderen Zustand versetzt werden. Zur Entfernung der Feuchtigkeit, zum vollständigen Austrocknen benutzt man eine an einem Drahte befestigte kleine Kugel aus Chlorcalcium. Man erhält eine solche auf die Weise, dass man Chlorcalcium im geschmolzenen Zustande in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Millimeter Durchmesser giesst, in welche man vorher, durch die Eingussöffnung einen ausgeglühten Clavierdraht oder Platindraht gesteckt hat, der unten zu einem Häkchen umgebogen ist. Nach dem Erkalten sitzt die Kugel an dem Drahte fest und lässt sich dann der angegossene Hals mittelst eines Messers entfernen. Man schiebt die Kugel mit Hülfe des Drahtes durch das Quecksilber der Röhre hindurch in das Gas und lässt sie einige Zeit darin, während welcher aber das Ende des Drahtes sich unter dem Quecksilber der Wanne befinden muss, indem sonst durch die dünne Luftschicht hindurch, welche sich an dem Drahte befindet, weil der Draht nicht von dem Quecksilber benetzt wird, die abgesperrte Luft mit der äusseren Luft in Verbindung steht und Diffusion stattfindet. Nach einer Stunde etwa kann die Luft als völlig getrocknet angenommen, also die Kugel herausgezogen und die Luft gemessen werden.

Um des zeitraubenden Trocknens überhoben zu sein, ist es meistens zweckmässiger, die Luft in der graduirten Röhre mit Feuchtigkeit zu sät-

tigen und die Tension des Wasserdampfes zu berücksichtigen. Nach Bunsen geschieht dies am besten dadurch, dass man in der Wölbung der graduirten Röhre, bevor diese mit Quecksilber gefüllt wird, mittelst eines Drahtes oder Glasstabes einen kleinen Tropfen Wasser abstreicht. Diese geringe Menge Wasser reicht aus, das eingetretene Gas sehr bald aufs Maximum der Feuchtigkeit zu bringen, wornach dasselbe gemessen wird.

Bei dem Messen drückt man die graduirte Röhre, wenn es angeht, so tief in das Quecksilber herab, dass dasselbe innerhalb derselben und ausserhalb derselben gleich hoch steht, die eingeschlossene Luft befindet sich dann unter dem Drucke der Atmosphäre, welchen das Barometer anzeigt. In einer gewöhnlichen Quecksilberwanne ist dies Hinabdrücken, wegen der geringen Tiefe derselben, meistens nicht zu bewerkstelligen, man kann daher die mit der Luft in der Wanne gefüllte Röhre in den mehrmals erwähnten, mit Quecksilber gefüllten Cylinder transportiren, indem man sie, die Oeffnung mit dem Daumen verschlossen, aus jenen heraushebt und in diesen einsetzt. Ist auch dieser Cylinder nicht tief genug, oder will man die Röhre in der gewöhnlichen Quecksilberwanne lassen, so muss man mittelst eines Maassstabes oder mittelst eines Cirkels und Maassstabes messen, um wie viel das Quecksilber in der Röhre höher steht, als ausserhalb derselben und dann den Betrag dieser Höhe von dem Barometerstande abziehen. Ist die Luft nicht getrocknet, sondern mit Feuchtigkeit gesättigt, so muss dann noch der Betrag der Tension des Wasserdampfes bei der stattfindenden Temperatur nach der Seite 71 mitgetheilten Tabelle in Abrechnung gebracht werden. Nennt man H den Barometerstand, h die Höhe des Quecksilbers in der Röhre über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne, f die Tension des Wasserdampfes, so befindet sich nämlich die trockene Luft in der Röhre unter dem Drucke $H - h$, die feuchte Luft unter dem Drucke von $H - h - f$.

Die Genauigkeit des Ablesens der Grade an der graduirten Röhre ist dadurch bedingt, dass sich das Auge in vollkommen horizontaler Ebene mit der Oberfläche der Quecksilbersäule befindet. Die geringste Hebung oder Senkung des Auges zieht eine grosse scheinbare Veränderung im Stande der Quecksilbersäule nach sich. Dieser Fehler kann dadurch vermieden werden, dass man in einem Spiegelstreifen, den man dem Gesichte gegenüber fest an die vertical gestellte Röhre anlegt, genau über der Fläche der Quecksilberkuppe hin den Mittelpunkt des Auges fixirt. Wenn so das Auge eine feste Stellung erhalten hat, wird der Spiegel entfernt und alsdann die Höhe der Quecksilbersäule an der Scala abgelesen. Bei einiger Uebung lassen sich noch $^1/_{10}$ Millimeter mit grosser Schärfe bestimmen (siehe übrigens im ersten Bande: Messen der Gase und den Artikel: Eudiometer von Kolbe im chemischen Wörterbuche, welcher das sinnreiche Verfahren der Analyse von Gasgemengen, von Bunsen, höchst verständlich erläutert).

Um die Temperatur der Luft in den Röhren genau angeben zu kön-

nen, ist es unerlässlich, dass das Quecksilber, über welchem man arbeitet, und die Luft in der Röhre bei dem Messen genau die Temperatur der Luft des Zimmers haben. Man vermeide daher, dass das Quecksilber durch die Hände erwärmt werde, und hüte sich eben so, die Luft in der Röhre durch unzweckmässige Annäherung der Hände über die Temperatur des Zimmers zu erheben.

Bezeichnet man nun mit V das gemessene Volumen der Luft, mit t die Temperatur, ferner wie oben, mit H den Barometerstand, mit h die Höhe der Queksilbersäule in der Röhre über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne oder dem Cylinder, mit f die Tension des Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur, die letzten drei in Millimetern ausgedrückt, so ist das Volumen der Luft bei der Normaltemperatur von 0° C. und dem Normaldruck von 760^{mm}:

$$V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}003665 \cdot t} \cdot \frac{H - h - f}{760}, \text{ das ist: } \frac{V \cdot (H - h - f)}{(1 + 0{,}003665 \cdot t) \cdot 760.}$$

Ist die Luft ausgetrocknet, so fällt natürlich f weg, und stand bei dem Messen das Quecksilber innerhalb der Röhre und ausserhalb derselben gleich hoch, so fällt auch h weg.

Der Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure ist, wie wir aus Früherem wissen, unter gewöhnlichen Umständen relativ sehr gering; deshalb wurde im Vorhergehenden keine Rücksicht auf denselben genommen. Will man die Kohlensäure vor der Bestimmung des Sauerstoffs entfernen, oder muss man sie entfernen und quantitativ bestimmen, weil ihr Betrag beachtenswerth ist, wie z. B., wenn man ausgeathmete Luft oder die Luft aus Schornsteinen u. s. w. untersucht, so geschieht dies auf die Weise, dass man in die feucht gemessene Luft, deren Volumen man auf trockene Luft bei der Normaltemperatur und dem Normaldrucke berechnet hat, eine Kugel aus geschmolzenem Aetzkali bringt, welche gleichzeitig den Wasserdampf und das Kohlensäuregas absorbirt, und nach dieser Absorption das Volumen wiederum auf die Normaltemperatur und den Normaldruck berechnet. Die Differenz zwischen dem ersten Volumen und diesem Volumen zeigt das Volumen des Kohlensäuregases an, z. B.:

Volumen der kohlensäurehaltigen und feuchten Luft bei 15° C. und 755^{mm} B.: 80,5 CC. Diese sind trocken bei 0° C. und 760^{mm} B.: 74,5 CC. *)

Volumen der Luft nach dem Aufenthalte der Kalikugel in derselben, also trocken und kohlensäurefrei bei derselben Temperatur und demselben Barometerstand: 74,3 CC. = 69,9 CC. bei 0° C. und 760^{mm} B. **)

Also Kohlensäure in 74,5 CC. Luft 4,6 CC. (74,5 — 69,9), was 6 Procent beträgt.

Ist es erforderlich, dass die Luft nach der Entziehung der Kohlen-

*) $\left(\frac{80{,}5 \cdot (755 - 12{,}7)}{(1 + 0{,}003665 \cdot 15) \cdot 760}\right)$. **) $\frac{74{,}3 \cdot 755}{(1 + 0{,}003665 \cdot 15) \cdot 760}$.

säure und des Wasserdampfs durch die Kalikugel, wieder aufs Maximum der Feuchtigkeit gebracht werde, so muss man, mittelst einer Pipette, welche unten umgebogen ist, Fig. 66., einen Tropfen Wasser durch das Quecksilber hindurch zu derselben treten lassen.

Fig. 66.

Wir wollen nun zunächst den Phosphor als eudiometrische Substanz, als Mittel zur Entziehung des Sauerstoffs ins Auge fassen. Hat man die zu untersuchende Luft auf angegebene Weise in die Maassröhre gebracht, sie, wenn nöthig, von der Kohlensäure befreit, dann aber wieder mit Feuchtigkeit gesättigt, ihr Volumen gemessen, die Temperatur, den Barometerstand, eventuell den Stand des Quecksilbers in der Röhre über dem Quecksilber in der Wanne oder dem Cylinder notirt, so schiebt man nun eine an einem Draht befindliche, stark befeuchtete Phosphorkugel*) in die Röhre, und zwar bis oben hin, fast in die Wölbung derselben, und taucht dann den ausserhalb der Röhre befindlichen Theil des Drahts unter das Quecksilber (Seite 114). Die Oxydation des Phosphors beginnt sogleich, sie giebt sich kund durch die Bildung schwerer weisser Nebel von phosphoriger Säure, welche von demselben herabfallen, und sie ist beendet, sobald diese aufhört, was nach vierundzwanzig Stunden sicher der Fall, wenn das Local, worin der Versuch ausgeführt wird, nicht zu kalt ist. Man zieht dann die Kugel aus der Röhre, welche nunmehr Stickstoffgas allein enthält, misst das Volumen dieses Gases und notirt Temperatur und Barometerstand. Zweckmässig ist es, vor dem Messen noch einen Tropfen oder ein paar Tropfen Wasser in die Röhre zu bringen, wenn die durch Oxydation des Phosphors entstandene Lösung von phosphoriger Säure sehr concentrirt sein sollte, um die Tension des Dampfes dieser Lösung der Tension des Wasserdampfs möglichst nahe zu bringen.

Wie man nun die Menge des Sauerstoffs in der untersuchten Luft erfährt, leuchtet ein. Man zieht von dem Volumen der untersuchten Luft das Volumen des Stickstoffgases ab, beide reducirt auf den trockenen Zustand, auf die Normaltemperatur und den Normaldruck.

---

*) Die Phosphorkugel wird auf ähnliche Weise wie die Chlorcalcium- und die Kali-Kugel dargestellt; nämlich durch Eingiessen von geschmolzenem Phosphor in eine Kugelform, in deren Einguss ein, unten hakenförmig gebogener Platindraht gesteckt ist. Die ganze Operation muss aber unter Wasser von etwas mehr als 40° Wärme ausgeführt werden. Man schmilzt den Phosphor in einem Schälchen unter dem Wasser und giesst ihn, unter dem Wasser, in die in dem Wasser befindliche Form. Durch Zugiessen von kaltem Wasser oder durch Einhalten der Form in kaltes Wasser bringt man dann die Phosphorkugel zum Erstarren. Hat man keine Kugelform zur Hand, so kann man auch den Phosphor in einem Glasröhrchen (Probirröhrchen) unter Wasser zum Schmelzen erhitzen, und ihn, nachdem der Draht hineingesteckt, durch Eintauchen der Röhre in kaltes Wasser erstarren machen. Man erhält so einen an dem Drahte befestigten kurzen Cylinder von Phosphor, der wie die Kugel zu gebrauchen ist. Meistens muss aber die Glasröhre zerschlagen werden, um den Cylinder aus derselben heraus zu bekommen.

Der procentische Sauerstoffgehalt ergiebt sich durch eine Proportion, z. B.:

Volumen der zu untersuchenden kohlensäurefreien Luft, gemessen im feuchten Zustande bei 15° C. und 755mm B.: 75,5 CC. = 69,9 CC. trocken bei 0° C. und 760mm.

Volumen des Stickstoffgases, feucht bei 16° C. und 758mm B. gemessen: 60,5 CC. = 55,2 CC. trocken bei 0° C. und 760mm B.

69,9 CC. der Luft enthalten also 14,7 CC. (69,9 — 55,2) Sauerstoffgas, was 21,03 Procent beträgt.

Die, wie oben gesagt, neulichst von Liebig als eudiometrische Substanz empfohlene Pyrogallussäure hat vor dem Phosphor den grossen Vorzug, dass sie den Sauerstoff weit rascher aus der Luft wegnimmt als dieser, und giebt, nach den von Liebig mitgetheilten Versuchen, sehr genaue Resultate. Man verfährt bei Benutzung derselben auf folgende Weise. Die zu untersuchende Luft wird feucht oder durch die Chlorcalciumkugel getrocknet gemessen. Man bringt dann zu derselben, mittelst der Pipette mit gekrümmter Spitze, $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ ihres Volumens Kalilauge von 1,4 specif. Gewieht (1 Theil Kalihydrat, 2 Theile Wasser) und verbreitet dieselbe durch rasches Auf- und Niederbewegen der graduirten Röhre in dem Quecksilber über die ganze innere Fläche der Röhre. Wenn die Luft vorher durch Chlorcalcium getrocknet war, so giebt das verschwundene Luftvolumen genau die Kohlensäuremenge in der Luft an, weil die concentrirte Kalilauge die Luft völlig trocken erhält. War die Luft feucht gewesen, so muss das Volumen auf den Zustand der Trockenheit berechnet werden. Nachdem so die Kohlensäure entfernt, resp. bestimmt ist, bringt man, mittelst einer zweiten Pipette, eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Säure in 5 bis 6 CC. Wasser enthält, in die Röhre, und zwar die Hälfte vom Volumen der Kalilauge. Man verfährt dann wie vorher, das heisst, man verbreitet die gemengten Flüssigkeiten auf der innern Fläche der Maassröhre und misst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückbleibenden Stickstoffgases. Durch die Lösung der Pyrogallussäure wird die Kalilauge verdünnt und es entsteht ein Fehler in Folge der Vergrösserung der Tension der Flüssigkeit in der Röhre; derselbe ist aber nach Liebig so ausserordentlich klein, dass er nicht bestimmbar. Man kann denselben aber auch beseitigen, indem man nach der Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalt der Pyrogallussäure entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat einbringt und die Auflösung desselben abwartet. Da das specif. Gewicht der Flüssigkeit in der Röhre über dem Quecksilber ziemlich genau $^1/_{10}$ von dem specif. Gewichte des Quecksilbers ist, so kann man $^1/_{10}$ der Höhe derselben als Quecksilbersäule von dem Barometerstande in Abrechnung bringen. Die mit Kalilauge vermischte Lösung der Pyrogallussäure absorbirt, indem sie sich dunkler und dunkler färbt, das Sauerstoffgas eben so begierig wie Kalilauge die Kohlensäure absorbirt, die Absorption und also der Ver-

such ist daher in sehr kurzer Zeit, in wenigen Minuten, zu beenden. Probeversuche, bei denen Röhren von 30 CC. Capacität zu ²/₃ mit Luft gefüllt angewandt wurden, ergaben den Sauerstoffgehalt einer untersuchten Luft zu 20,75 bis 21 Procent; die Mehrzahl der Versuche ergab 20,9 Procent (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 77 S. 107) *):

Die Anwendbarkeit des Wasserstoffs zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft gründet sich darauf, dass ein Gemisch aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft durch den elektrischen Funken zum Explodiren gebracht wird (Seite 63), und dass sich dabei genau 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen. Man lässt zu einem gemessenen Volumen Luft etwas mehr Wasserstoffgas treten, als zur Wasserbildung mit dem Sauerstoff der Luft erforderlich ist — auf 1 Vol. Luft ohngefähr $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas — und bewirkt, nachdem das Volumen des Gemisches bestimmt ist, die Entzündung durch den elektrischen Funken. Nach dieser misst man wieder, und erfährt so die Volumenverminderung; ein Drittheil dieser Volumenverminderung ist das Volumen des Sauerstoffgases in der untersuchten Luft.

Es war Volta, welcher das Wasserstoffgas zuerst in dieser Weise als eudiometrisches Mittel anwandte. Er benutzte für den Versuch als Verpuffungsröhre eine Glasröhre aus sehr dickem Glase, in welcher Drähte so eingekittet waren, dass ein elektrischer Funken zwischen denselben überspringen konnte. Das Messen wurde in einer besonderen graduirten Glasröhre vorgenommen (Volta's Eudiometer). Jetzt gebraucht man allgemein als Wasserstoff-Eudiometer die schon Seite 63 besprochene graduirte Verpuffungsröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten, Fig. 67. Dieselbe hat für unsern Zweck meistens eine Länge von 14 bis 16 Zoll, eine Weite von $^3/_8$ bis $^1/_2$ Zoll. Man bringt von der zu untersuchenden Luft etwa 10 bis 15 CC. in die Röhre, bestimmt das Volumen derselben, am bequemsten in dem Cylinder, in welchem man die Röhre tief genug in das Quecksilber hinab-

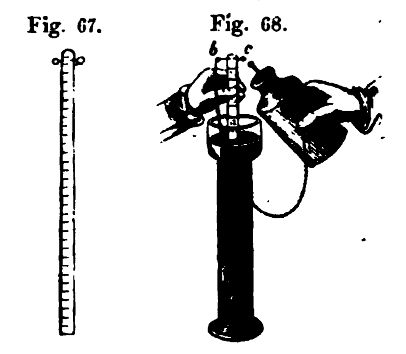


Fig. 67. Fig. 68.

*) Die Pyrogallussäure wird durch trockene Destillation von Gallussäure oder Gerbstoff erhalten. Liebig bekam durch trockene Destillation der in Stücke zerschlagenen sogenannten chinesischen Galläpfel, in kleinen Retorten, eine sehr concentrirte Lösung der Säure, welche beim Verdampfen im Wasserbade 15 Procent vom Gewicht der Galläpfel braungefärbte, krystallisirte Säure lieferte. Stenhouse bereitet die Säure durch Sublimation aus Galläpfelextract in dem Mohr'schen Benzoesäure-Apparate, bei ohngefähr 184° C. (Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 45 S. 1).

drücken kann, lässt dann etwa die Hälfte des Volumens reines Wasserstoffgas zutreten, misst wiederum und veranlasst die Explosion durch den elektrischen Funken mittelst der kleinen Leidner Flasche (Fig. 68). Nachdem sich die Verpuffungsröhre abgekühlt hat, bestimmt man das Volumen des übriggebliebenen Gases. Der Versuch ist in einigen Minuten zu beenden, der Barometerstand bleibt daher während desselben unverändert; sorgt man nun dafür, dass auch die Temperatur keine Veränderung erleidet, so fallen alle Correctionen weg, wenn man die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt gemessen hat. Z. B.:

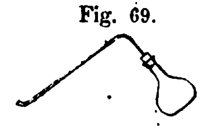
Luft in der Verpuffungsröhre	15	CC.
Volumen des Gemisches, nach Zusatz von Wasserstoffgas	23,2	CC.
Volumen nach der Verpuffung	13,8	CC.
Volumenverminderung	9,4	CC.

$\frac{9,4}{3}$ = 3,13 CC. Sauerstoffgas in 15 CC. Luft; also 20,9 Procent (15 : 3,13 = 100 : x).

So einfach auch das ganze Verfahren erscheint, so ist doch für die Sicherung der Genauigkeit der Resultate Mancherlei zu berücksichtigen. Die Luft muss vor der Verpuffung von der Kohlensäure befreit sein, weil ein Theil derselben bei der Verpuffung in Kohlenoxyd übergeführt werden würde *). Es ist am besten, die zu untersuchende Luft in Flaschen oder Glasröhren zu sammeln, in welche man ein Stück Kalihydrat gegeben hat oder ihr die Kohlensäure in besondern kurzen und weiten Röhren, über Quecksilber, durch eine Kalikugel zu entziehen. Man hat sich daran zu erinnern, dass die Luft dann auch völlig trocken ist.

Das Wasserstoffgas muss vollkommen rein, namentlich frei sein von den riechenden Kohlenwasserstoffen, die es bei der Entwickelung aus den gewöhnlichen Materialien immer enthält, und man darf es nicht eher zutreten lassen, als bis die Luft des Entwickelungsgefässes völlig verdrängt ist. Die Entwickelung kann aus einer verdünnten Schwefelsäure mittelst reinem Zinke in dem kleinen, Fig. 69 abgebildeten Gasentwickelungsapparate bewerkstelligt werden. Für sehr genaue Versuche empfiehlt Bunsen das völlig reine, durch Wasserzersetzung erhaltene Gas anzuwenden, und bedient sich zu dessen Entwickelung des in Fig. 70 gezeichneten Apparates.

Fig. 69.

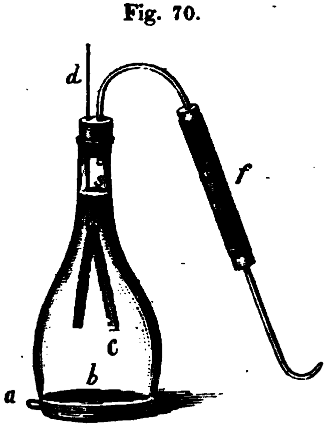


In einer kleinen Digerirflasche ist, dicht über dem Boden, ein starker Platindraht *a* eingekittet. Auf dem Boden, in Berührung mit diesem Drahte,

*) Regnault und Reiset in Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 151. Die Abhandlung, Seite 129, ist für die Analyse der Gasgemenge von grosser Wichtigkeit. In einer Anmerkung der Redaction, S. 142, finden sich auch Nachweisungen über die bei der Analyse der Gasgemenge von Bunsen, Kolbe und Anderen gemachten Beobachtungen, und über das dabei befolgte Verfahren.

befindet sich eine Schicht Zinkamalgam *b* und darüber mit destillirter reiner Schwefelsäure versetztes ausgekochtes Wasser, welches den übrigen Theil der Flasche bis *s* ausfüllt, so dass zwischen dem Korke und der Oberfläche des Wassers nur noch ein höchstens ein Zoll breiter freier Raum liegt. An dem, in den Kork luftdicht eingekitteten Platindraht *d* hängt, in einiger Entfernung von dem Zinkamalgam, ein Platinstreifen *c*. Verbindet man nun den über den Kork hervorragenden Theil des Drahtes *d* mit dem negativen Pole zweier Elemente der Bunsen'schen Kette und den unteren, das Zinkamalgam berührenden Draht *a* mit dem positiven Pole, so entwickelt sich an dem Platinstreifen *c* chemisch reines Wasserstoffgas, während aller Sauerstoff sich mit dem Zink zu schwefelsaurem Zinkoxyd vereinigt. Soll das Gas getrocknet werden, so giebt man dem Gasleitungsrohre die in der Figur dargestellte Einrichtung, bei welcher das Gas durch das mit Chlorcalcium gefüllte Röhrchen *f* hindurchgehen muss. Um sicher zu sein, dass alle atmosphärische Luft verdrängt sei, muss man das Gas wenigstens eine halbe Stunde lang entweichen lassen.

Fig. 70.



Bei der Verpuffung wird die Verpuffungsröhre heftig erschüttert; um das Zerbrochenwerden derselben zu verhüten, muss man dieselbe fest mit der Hand halten und zwar so, dass das untere Ende desselben gegen die Wand des Cylinders gedrückt wird. Ist die Röhre nicht über die Gebühr mit dem Gasgemische gefüllt, so hat man ein Heraustreten von Gas in Folge der bei der Verpuffung stattfindenden Ausdehnung nicht zu befürchten. Um gegen ein solches Ereigniss, bei Anwendung einer gewöhnlichen Quecksilberwanne, völlig geschützt zu sein, räth Bunsen an, die Oeffnung der Röhre gegen eine dicke Kautschukplatte zu pressen, welche man, nachdem ihre Oberfläche mit einer Lösung von Quecksilberchlorid (Quecksilbersublimat) benetzt ist, in das Quecksilber, unter die Oeffnung der Röhre bringt. Das Benetzen der Platte mit der genannten Lösung bewirkt die innige Berührung der Platte mit dem Quecksilber, in Folge der Bildung von Quecksilberchlorür. Bringt man die Platte ohne Weiteres in das Quecksilber, so befindet sich an ihrer Oberfläche eine Luftschicht, die sich dann bei der Verpuffung ablöst und als grosse Luftblase in die Höhe steigt. Nach der Verpuffung lässt man das Quecksilber langsam in die von der Platte noch dicht verschlossene Röhre eintreten.

Für sehr genaue Versuche wendet Bunsen eine Verpuffungsröhre von 1 Meter Länge und 25 Millimeter Weite an, deren Glasdicke $1^1/_2$

Millimeter nicht überschreitet. Die Röhre erhält eine genaue Millimetertheilung, und die den Graden derselben entsprechende Capacität wird auf das Genaueste ermittelt (siehe im ersten Theil, ferner Pogg. Annalen, Bd. 46, S. 193, und chemisches Wörterbuch, Artikel Eudiometer).

Die chemische Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff kann, wie Döbereiner gelehrt, durch eine Platinthonkugel (Seite 65) ohne Explosion herbeigeführt werden. Natürlich lässt sich dann eine gewöhnliche graduirte Röhre anwenden. Man bringt die Kugel, an einen Platindraht befestigt, in die mit Wasserstoffgas gemischte Luft und lässt sie darin so lange, als noch eine Verminderung des Volumens stattfindet. Die Porosität der Kugel beeinträchtigt die Genauigkeit des Resultats sehr. Nach dem Einbringen der Kugel in das Gasgemisch wird auch das in ihren Poren verdichtete Sauerstoffgas mit Wasserstoff zu Wasser vereinigt, es verschwindet also von dem Wasserstoff mehr, als dem Sauerstoffgehalt der Luft entspricht, und ist der Versuch beendet, so absorbirt die Kugel einen Theil des zurückbleibenden Gasgemisches (Stickstoffgas und Wasserstoffgas), es bleibt also weniger zurück, als nach dem Sauerstoffgehalt der Luft zurückbleiben müsste. Sowohl jener als dieser Umstand lassen daher den Sauerstoffgehalt der Luft grösser erscheinen, als er wirklich ist. Als Vorzug der Platinthonkugeln wurde hervorgehoben, dass dieselben auch die chemische Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs herbeiführen in Gasgemischen, welche durch den elektrischen Funken nicht mehr zum Verpuffen gebracht werden können. Dieser Vorzug verdient keine Beachtung, da man sich in den betreffenden Fällen durch Zumischung von Knallgas zu der zu untersuchenden Luft helfen kann, das man durch Zersetzung des Wassers mittelst einer Bunsen'schen Batterie erhält (Seite 84).

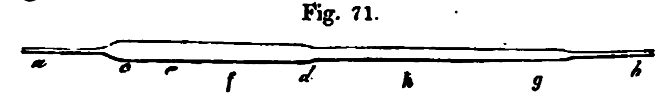
Regnault und Reiset haben für die Untersuchung der Luft und ähnlicher Gasgemenge einen besondern Apparat construirt. Er findet sich beschrieben und abgebildet in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 92. Man ist in Deutschland der Ansicht, dass nach dem Verfahren von Bunsen, mit einem einfacheren, minder kostspieligen Apparate, derselbe Zweck erreicht werde.

Wir gehen nun zu den eudiometrischen Methoden, bei denen die Waage Anwendung findet (Seite 112).

Brunner bestimmte zuerst den Sauerstoff der Luft dem Gewichte nach, indem er die atmosphärische Luft durch eine genau gewogene Röhre gehen liess, welche höchst fein zertheiltes Eisen enthielt und welche während des Versuchs zum Glühen erhitzt wurde. Die Gewichtszunahme dieser Röhre zeigt die Menge des Sauerstoffs an, das Stickstoffgas wird gemessen. Später vertauschte Brunner das Eisen mit Phosphor. Dem Apparate, welchen Brunner zur Sauerstoffbestimmung benutzt, liegt im Allgemeinen dasselbe Princip zum Grunde, welches dem Apparate zum Grunde liegt, den er zur Bestimmung des Wassergehalts und der Kohlensäure der Luft in die Wissenschaft einführte. Fig. 71 zeigt die

Glasröhre, in welcher die atmosphärische Luft ihren Sauerstoff an Phosphor abgiebt.

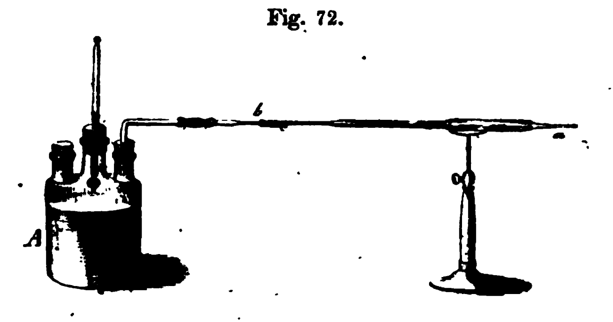
Fig. 71.



Der erweiterte Raum *c d* ist 4 Zoll lang und ohngefähr $4^1/_2$ Linien weit. Von *f* bis *g* wird die Röhre, vor dem Ausziehen der Spitze *a*, in einer Länge von ohngefähr 7 Zoll mit sehr lockerer, gezupfter Baumwolle angefüllt. Um die der Baumwolle stets anhängende Feuchtigkeit zu entfernen, verbindet man die Röhre mit einer Chlorcalciumröhre, erwärmt sie gelinde und zieht durch leichtes Ansaugen der Spitze *b* Luft hindurch. Alsdann wird ohngefähr 1 Grm. (0,8 bis 0,9 Grm.) gut abgetrockneter Phosphor zwischen *c* und *e* in die Röhre gebracht, und um die durchströmende Luft in einen Wirbel zu bringen, so dass alle Theile derselben mit dem Phosphor in Berührung kommen müssen, schiebt man schliesslich noch eine geringe Menge lockern Asbest vor den Phosphor. Nachdem die Spitze *a* ausgezogen ist, wird der Phosphor durch gelindes Erwärmen geschmolzen und möglichst über die Glaswand verbreitet.

Die so gefüllte Röhre wird nun mit der Spitze *b*, wie es Fig. 72 zeigt, mit einem Sauggefässe *A* in Verbindung gesetzt, welches Oel enthält, an die Spitze *a* wird eine Chlorcalciumröhre befestigt. Man erhitzt

Fig. 72.



hierauf den Phosphor zum Schmelzen und lässt nach Entfernung der Flamme sogleich Oel aus dem Gefässe *A* tropfenweis abfliessen. Die eintretende Luft veranlasst den Phosphor, sofort zu brennen. Nachdem ohngefähr 100 CC. Oel abgeflossen sind, wird der Hahn geschlossen, und nach dem Erkalten wird die Röhre mit dem Phosphor an beiden Enden zugeschmolzen. Diese vorläufige Operation hat den Zweck, den Sauerstoff der in der Röhre enthaltenen Luft gänzlich zu verzehren, so dass dieselbe nur Stickstoff enthält, wie nach Beendigung des eudiometrischen Versuches; aber sie bezweckt auch, die Baumwolle mit phosphoriger Säure zu überziehen, welche wegen ihrer überaus grossen pyrophorischen Eigenschaften der atmosphärischen Luft die letzten Antheile Sauerstoff ent-

ziehen wird, die der Einwirkung des Phosphors selbst entgangen sein sollten.

Der eudiometrische Versuch selbst ist nun an sich klar. Nachdem die Röhre auf das Genaueste gewogen worden, und die Spitzen desselben abgeschnitten sind, wird sie, wie vorhin angegeben, an dem Saugapparate befestigt, und mit *a* wird eine Röhre mit Chlorcalcium oder Asbest und Schwefelsäure verbunden. Sollte der Gehalt der Luft an Kohlensäuregas beträchtlich sein, so muss auch eine Röhre mit Kalihydrat hinzugefügt werden (siehe unten). Nach gelindem Erwärmen des Phosphors lässt man nun das Oel abfliessen. Der Phosphor entzündet sich sogleich und brennt, wenn das Abfliessen zweckmässig geleitet wird, gleichförmig fort. Damit durch den Gasstrom keine phosphorige Säure fortgeführt werde, ist es nöthig, das Abfliessen mit Vorsicht zu leiten. Das erste Viertheil des Oeles muss deshalb nur sehr langsam abfliessen. Zweckmässig ist es, den Theil der Röhre, welcher die Baumwolle enthält, mit Fliesspapier zu umgeben und dies während des Versuchs feucht zu halten. Das abfliessende Oel wird entweder in einem Glase von bekannter Capacität (Brunner wandte ein Gefäss an, welches 465,07 CC. fasste) oder in graduirten Cylindern aufgefangen. Soll der Versuch beendet werden, so schliesst man den Hahn. Das Volum des abgeflossenen Oeles ist gleich dem Volumen des Stickstoffgases, welches an seine Stelle in die Flasche getreten ist, die Temperatur des Gases zeigt das Thermometer *b* an. Nach dem Erkalten der Röhre, welche den Phosphor enthält, wird dieselbe zugeschmolzen und mit den abgeschnittenen Spitzen genau gewogen. Die Gewichtszunahme kann nun als Sauerstoffgas in Volumtheilen berechnet und auf den zeitigen Barometerstand und die Temperatur des Stickstoffgases reducirt werden, wodurch man das Verhältniss des Sauerstoffgases zum Stickstoffgase in Volumtheilen erhält, oder aber man kann das Volum des Stickstoffgases (das Volum des abgeflossenen Oeles) auf Normaldruck und Normaltemperatur reduciren und dann das Gewicht desselben berechnen. Das Gewicht des Stickstoffs und das Gewicht des Sauerstoffs zusammen entsprechen dem Gewichte der analysirten Luft, woraus sich der Gehalt in Gewichtsprocenten ergiebt.

Ein Beispiel möge diese Berechnung verdeutlichen. Am 20. Februar 1844 wurde mit dem gezeichneten Apparate die Luft eines Arbeitszimmers des Laboratoriums in Braunschweig untersucht. Der Barometerstand war 27″ 5‴ (es hatte eine Stunde zuvor geblitzt und gedonnert, Schnee). Die Menge des abgeflossenen Oeles betrug 660 C. C., die Temperatur des Stickstoffgases war 19,5° C., die Phosphorröhre hatte 0,226 Grm. am Gewichte zugenommen. — 660 C. C. von 27″ 5‴ B. und 19,5° C. sind 603 C. C. bei 28″ B. und 0° C. (Ausdehnungscoefficient: 0,00365). 603 C. C. Stickstoffgas wiegen 0,7616 Grm. (Specif. Gew.: 0,972; 1000 C. C.: 1,2631). Die Menge der untersuchten Luft betrug daher 0,7616 + 0,226 Grm., also 0,9876 Grm. und sie enthielt auf 0,7616 Gewichtsthle. Stickstoff 0,226 Gewichtsthle. Sauerstoff. Dies beträgt in Gewichtsprocenten:

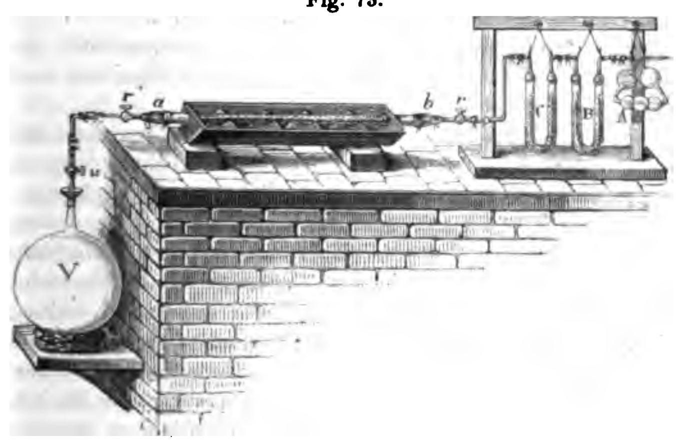
77,12 Stickstoff, 22,88 Sauerstoff; in Volumprocenten: $\frac{77,12}{0,972} = 79,3$ Stickstoffgas und $\frac{22,88}{1,1057} = 20,7$ Sauerstoffgas.

In neuerer Zeit hat **Brunner** wiederum Eisen anstatt des Phosphors benutzt, und zwar ein thonerdehaltiges Eisen. Man bereitet sich, durch Fällung, ein thonerdehaltiges Eisenoxyd, welches geglüht auf 96 Eisenoxyd 4 Thonerde enthält, trocknet den Niederschlag gut, zerreibt ihn fein und setzt ihn unterhalb der Glühhitze der reducirenden Wirkung von getrocknetem Wasserstoffgas aus. Die damit erhaltenen Resultate zeigten Uebereinstimmung bis zu 0,1 Procent. (**Pogg.** Ann. Ergänzungsband II. 1849).

Dumas und **Boussingault** wenden zur Analyse der Luft ein Verfahren an, bei welchem sowohl der Sauerstoff als auch der Stickstoff gewogen werden. Sie lassen einen luftleer gemachten Glasballon Luft durch eine glühende Röhre saugen, worin sich mittelst Wasserstoffgas aus Kupferoxyd reducirtes Kupfer befindet, und deren Gewicht, im luftleeren Zustande, genau ermittelt worden ist. Ehe die Luft in die Röhre tritt, muss sie Röhren passiren, welche Kalihydrat und schwefelsäurehaltigen Bimsstein enthalten, um sie von Kohlensäure und Wasserdampf zu befreien. Die Luft giebt an das Kupfer ihren Sauerstoff ab, nur Stickstoffgas gelangt in den Ballon. Nach Beendigung des Versuchs werden der Ballon und die Röhre mit dem Kupfer und Kupferoxyd gewogen, alsdann luftleer gepumpt und wieder gewogen. Die Differenz ergiebt die Menge des Stickstoffs. Was die Röhre nach dem Versuche, luftleer, mehr wiegt, als vor dem Versuch, ist das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs.

Fig. 73. zeigt den erforderlichen Apparat. *a b* ist die mit metalli-

Fig. 73.



schem Kupfer gefüllte Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, an deren

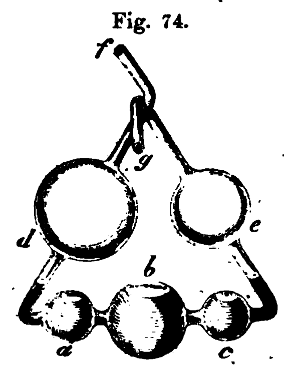


Fig. 74.

Enden, mittelst Kautschuk, die mit Hähnen versehenen Röhren *r′ r* befestigt sind. Das eine Ende der Röhre, *a*, steht mit dem Glasballon *V* von ohngefähr 20 Liter Capacität in Verbindung, das andere Ende, *b*, mit einer Reihe von Apparaten *A B C*. *A* ist der sogenannte Liebig'sche Kugelapparat (oder Kaliapparat), in Fig. 74. in grösserem Maassstabe dargestellt. In denselben ist durch Einsaugen so viel concentrirte Kalilauge gebracht, das die unteren drei Kugeln *a b c* fast vollständig gefüllt sind. *B* enthält mit Kalilauge getränkten Bimsstein, *C* schwefelsäurehaltigen Bimsstein.

Ehe der Apparat, wie angegeben, zusammengesetzt wird, wird die Röhre *a b* luftleer gemacht und nach Schliessung der Hähne *r′ r* gewogen. Ebenso wird der Ballon *V* von Luft entleert und gewogen. Beim Beginn des Versuchs erhitzt man zuerst die Röhre *a b* zum Glühen; dann öffnet man den Hahn *r*. Die Luft gelangt in die Röhre *a b*, nachdem sie durch *A B C* gegangen, also von Kohlensäure befreit und getrocknet ist, und wird in der Röhre ihres Sauerstoffs beraubt. Nach einiger Zeit öffnet man dann auch den Hahn *u* des Ballons *V* und sehr wenig den Hahn *r′* der Röhre *a b*, so dass das Stickstoffgas aus der Röhre nur sehr langsam in den Ballon treten kann. Der Gang des Versuchs lässt sich sehr leicht an den, durch den Kugelapparat *A* hindurchgehenden Luftblasen erkennen, welche langsam auf einander folgen müssen. Aus diesem Grunde kann der Kugelapparat nicht durch eine U-förmige Röhre ersetzt werden. In dem Maasse, als sich der Ballon *V* mit Stickstoffgas füllt, also die Spannung darin grösser wird, folgen die Luftblasen einander langsamer; man öffnet dann den Hahn *r′* mehr und mehr und zuletzt völlig. Der Versuch ist beendet, wenn keine Luft mehr eingesogen wird; man verschliesst dann die Hähne *r′ r* und *u*, entfernt die Kohlen und nimmt den Apparat auseinander.

Man wägt nunmehr den Ballon *V* wieder; die Gewichtszunahme ist das Gewicht des eingetretenen Stickstoffgases. Eben so wägt man die Röhre *a b* wieder; ihre Gewichtszunahme ist das Gewicht des an das Kupfer gegangenen Sauerstoffs und des Stickstoffgases, mit welchem die Röhre angefüllt ist. Das letztere erfährt man, indem man die Röhre luftleer pumpt und nochmals wägt. Die Differenz ist das Gewicht dieses Stickstoffs, es wird dem Gewichtsüberschusse des Ballons addirt. Das Gewicht des Stickstoffs und Sauerstoffs zusammen ergeben das Gewicht der analysirten kohlensäurefreien, trockenen Luft, woraus man dann, durch eine einfache Proportion, den Procentgehalt der Luft an Stickstoff und Sauerstoff berechnet. Dividirt man die Gewichtsprocente Sauerstoff und Stickstoff durch die resp. specif. Gewichte des Stickstoffgases und Sauer-

stoffgases, so erfährt man die Volumprocente Stickstoffgas und Sauerstoffgas.

Um den Einfluss zu beseitigen, welchen eine Veränderung der Dichtigkeit der Luft bei dem Wägen des Ballons *V* im leeren und im mit Stickstoffgas gefüllten Zustande auf dessen Gewicht ausüben würde, benutzt man, nach Regnault, einen Ballon von völlig gleichem Volumen als Gegengewicht und hängt beide an Haken, welche sich unter den Waagschalen befinden, so auf, dass sie in derselben Luftschicht schweben. Mögen sich nun Barometerstand und Temperatur der Luft ändern, sie influiren nicht auf das Gewicht des Stickstoffs, da beide Ballons in völlig gleicher Weise davon afficirt werden. (Siehe im ersten Theile: Wägen.)

Der Grad der Genauigkeit, welchen man von einem eudiometrischen Verfahren und einem eudiometrischen Versuche verlangt, richtet sich nach dem speciellen Zwecke, für den das Verfahren in Anwendung kommen soll und wegen des der Versuch angestellt wird. Handelt es sich darum, zu entscheiden, ob der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre überall auf der Erde und unter allen Umständen gleich gross ist, oder ob derselbe an verschiedenen Orten, z. B. in verschiedener Höhe verschieden ist und mit dem Wechsel der Jahreszeiten, der Tageszeiten u. s. w. sich ändert, oder handelt es sich darum, locale Veränderungen in dem Sauerstoffgehalt der Luft mit grosser Genauigkeit zu erforschen, so können nur diejenigen eudiometrischen Methoden Anwendung finden, welche die höchste Genauigkeit des Resultats zu verbürgen im Stande sind, welche eine Differenz von $^1/_{10}$ Procent des Sauerstoffgehalts noch erkennen lassen. Das eudiometrische Verfahren von Bunsen, bei welchem das von diesem ausgezeichneten Chemiker vervollkommnete Wasserstoff-Eudiometer Anwendung findet, entspricht, unter sorgfältiger Beachtung der das Resultat sichernden Umstände, dieser Anforderung vollständig und ist überdies sehr bequem und einfach und unter allen Umständen anwendbar, so dass es den Vorzug vor jeder der übrigen eudiometrischen Methoden verdienen dürfte. Die Methode von Brunner giebt, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht so übereinstimmende Resultate und gestattet nur die Untersuchung der Luft an Ort und Stelle, was sie unter Umständen sehr unbequem, ja selbst unbrauchbar macht. Die Methode von Dumas und Boussingault ist nur denen zugänglich, welchen eine ausgezeichnete Luftpumpe und eine grosse, dabei doch höchst empfindliche Waage zu Gebote stehen. Sie gestattet zwar, dass die Luft irgend eines Orts in dem Laboratorium untersucht werden kann, aber um die Luft für eine solche Untersuchung zu sammeln, muss man geräumige, luftleer gemachte und sicher luftleer erhaltene Ballons mit sich führen, in die man die Luft treten lässt und die man dann mit *A* (Fig. 73) in Verbindung setzt. Kleine Mengen von Luft können nach dieser Methode gar nicht untersucht werden. Was die Genauigkeit derselben betrifft, so ist zu bedenken, dass Glasröhren, anhaltend zwischen Kohlen geglüht, leicht ihr Gewicht ändern, und dass Kautschuckröhren, die mit gewogen werden müssen, immer vom Uebel

sind. Das Verfahren von Reiset und Regnault, bei denen ein complicirter Apparat Anwendung findet, giebt sehr genaue Resultate, aber sicher nicht genauere, als sie nach dem Bunsen'schen Verfahren erhalten werden. Ist der Sauerstoffgehalt der Luft zu ermitteln, für Zwecke, wo die höchste Genauigkeit nicht erfordert wird, ist z. B. der Sauerstoffgehalt der Luft aus Schornsteinen, aus Essigfässern, oder der Sauerstoffgehalt der ausgeathmeten Luft zu erforschen, so kann man, der grösseren Bequemlichkeit wegen, den Phosphor oder die noch schneller zum Ziele führende alkalische Lösung von Pyrogallussäure als eudiometrische Mittel anwenden.

Die ältesten, bald nach der Entdeckung des Sauerstoffgases angestellten eudiometrischen Versuche ergaben den Sauerstoffgehalt der Luft an verschiedenen Tagen und an verschiedenen Orten so verschieden, dass man denselben grossen Schwankungen unterworfen glaubte, und dass angerathen wurde, die Luft eines Ortes zu untersuchen, ehe man sich an demselben niederliesse (Kopp Geschichte der Chemie Bd. IV, S. 209). Man nahm anfangs den Sauerstoffgehalt zu 18 bis 25 Vol.-Proc. an; Scheele fand später 25 bis 33 Vol.-Proc. und schliesslich 27 Vol.-Procent. Lavoisier giebt den Sauerstoffgehalt bald zu $^1/_5$, bald zu $^1/_4$ des Volumens der Luft an und entscheidet sich zuletzt für 27 bis 28 Vol.-Proc. Wir wissen jetzt, dass die Verschiedenheit der Resultate der älteren eudiometrischen Untersuchungen aus den Mängeln der angewandten eudiometrischen Methoden erwachsen ist, und es kann daher natürlich diesen Untersuchungen kein Stimmrecht eingeräumt werden bei der Frage über den Betrag des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre und dessen Veränderlichkeit oder Unveränderlichkeit.

Die ersten genauen Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre wurden zu Anfang dieses Jahrhunderts von Gay-Lussac und Humboldt in Paris angestellt. Sie fanden mittelst des Volta'schen Eudiometers, bei 29 Versuchen, als Minimum 20,9, als Maximum 21,2, als Mittel also 21 Vol.-Proc. Sauerstoffgas in der Luft. Seit dieser Zeit und namentlich in den letzten 10 Jahren ist nun die Luft in fraglicher Beziehung sehr häufig Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen der ausgezeichnetsten Chemiker gewesen; man hat sie an den verschiedensten Orten und unter den verschiedensten Umständen untersucht, um die Frage über ihre Zusammensetzung und die Veränderlichkeit oder Unveränderlichkeit derselben zur Entscheidung zu bringen.

Dumas und Boussingault fanden Ende April 1841 zu Paris, in der Luft, als Mittelzahl aus sechs, unbedeutend differirenden Versuchen 23,01 Gewichts-Procent Sauerstoff. Die Luft war die eines Gartens nahe bei dem *Jardin des plantes*; die Untersuchungsmethode, die oben beschrieben, nach ihnen benannte (Journ. f. pract. Chemie, Bd. 24, S. 65). Nach derselben Methode fanden: Lewy in Kopenhagen, im November und December 1841 im Mittel 22,998, an der Küste 23,01, Stas in Brüssel bei 12 Analysen 23,04 bis 23,08 und zweimal 23,11 und 23,14, und

Marignac in Genf, im Januar und Februar 1842 23,01, 23 und 22,97 Gew.-Proc. Sauerstoff (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 25, S. 294 und 297). Brunner*) fand nach seiner eudiometrischen Methode im Juli 1841 in Bern 23,00, 22,89 und 22,97, und Verver in Gröningen, nach derselben Methode, im Mittel 22,998 Gew.-Proc. Sauerstoff. Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich daher der Sauerstoffgehalt der von Kohlensäure und Wasserdampf befreiten Luft zu 23 Gew.-Proc., der Stickstoffgehalt also zu 77 Proc.

Verwandelt man die Gewichts-Procente in Volum-Procente, indem man sie durch die resp. specifischen Gewichte des Stickstoffgases und Sauerstoffgases dividirt, so erhält man für Stickstoffgas: $\frac{77}{0,9713} = 79,27$ Vol.-Proc., für Sauerstoffgas: $\frac{23}{1,10563} = 20,81$ Vol.-Proc. Die Summe dieser Zahlen (79,27 + 20,81) ist 100,08, also so gut wie genau 100, was eine Controle nicht allein für die Analyse der Luft, sondern auch für die specifischen Gewichte des Stickstoffgases und Sauerstoffgases abgiebt.

Sowohl die neueren Untersuchungen von Bunsen, mit Hülfe seines vervollkommneten Eudiometers angestellt (Chem. Wörterb. Artikel Eudiometer, S. 1074), als auch die von Reiset und Regnault, mittelst ihres oben erwähnten Apparates ausgeführt (Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 221), haben den Sauerstoffgehalt der Luft um ein sehr Geringes höher ergeben. Nach jenen ist er 20,93, nach diesen 20,96 Vol.-Proc., so dass man 20,95 Vol.-Proc. als die der Wahrheit am meisten sich nähernde Zahl wird setzen können, nach welcher dann die Luft 79,05 Vol.-Proc. Stickstoffgas enthält. Verwandelt man durch Multiplication mit den resp. specifischen Gewichten des Sauerstoffgases und Stickstoffgases, die Volum-Procente in Gewichts-Procente, so erhält man für Sauerstoff die Zahl 23,16, für Stickstoff die Zahl 76,78. Die Summe beider Zahlen, 99,94, kommt der Zahl 100 ebenfalls sehr nahe.

Die Luft der anderen Hemisphäre hat völlig gleiche Zusammensetzung wie die Luft unserer Hemisphäre, Lewy fand nämlich den Sauerstoffgehalt der Luft zu Neu-Granada zu 21,01 Vol.-Proc., und man kann daher jetzt mit Sicherheit annehmen, dass die Luft, locale Veränderungen abgerechnet, eine völlig constante Zusammensetzung habe.

Es gab eine Zeit, wo man glaubte, die Luft sei eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, und enthalte auf 2 Aeq. Stickstoff 1 Aeq. Sauerstoff, das ist auf 4 Vol. Stickstoffgas 1 Vol. Sauerstoffgas, ihr Sauerstoffgehalt betrage daher genau 20 Volumprocente. Die mitgetheilten Resultate der genauesten Untersuchungen der Luft zeigen, dass die beiden Gase bestimmt in einem anderen Verhältnisse in der Luft vorkommen,

*) Bei Beurtheilung der älteren Untersuchungen von Brunner muss man berücksichtigen, dass der Ausdehnungscoefficient und die specifischen Gewichte des Stickstoffgases und Sauerstoffgases seit jener Zeit eine Berichtigung erfahren haben.

dass die Luft also schon deshalb keine chemische Verbindung sein kann. Aber auch noch andere triftige Gründe lassen sich dieser Ansicht entgegenstellen, so der Umstand, dass bei der Vereinigung der beiden Gase keine Verdichtung stattfindet, wie es der Analogie nach doch sein müsste, ferner der Umstand, dass die lichtbrechende Kraft der Luft die eines Gemisches von Stickstoffgas und Sauerstoffgas in dem entsprechenden Verhältnisse ist, und endlich besonders der Umstand, dass die Luft von dem Wasser nicht unverändert absorbirt wird, sondern dass Wasser aus derselben eine grössere Menge Sauerstoffgas als Stickstoffgas absorbirt. Schüttelt man nämlich sorgfältig ausgekochtes und bei Ausschluss der Luft erkaltetes Wasser, so absorbirt dies $^1/_5 \times 0{,}046 = 0{,}0092$ Sauerstoffgas und $^4/_5 \times 0{,}025 = 0{,}0200$ Stickstoffgas (Seite 75) und es muss daher die vom Wasser absorbirte Luft bestehen in 100 aus:

Sauerstoffgas	31,5
Stickstoffgas	68,5
	100,0.

Durch directe Analyse der Luft aus dem Wasser wurde gefunden:

Sauerstoffgas	32
Stickstoffgas	68
	100,

was mit der Rechnung so gut wie völlig übereinstimmt.

Nach einer Ansicht von Dalton bildet jedes der Gase, welche sich in der Luft finden, für sich, unabhängig von dem anderen, eine Atmosphäre. Hiernach müsste das Verhältniss der Gase in den höheren Regionen ein anderes sein als in den unteren; es müsste unter anderen das Sauerstoffgas hinsichtlich der Menge zurückbleiben. Dalton selbst giebt an, dass der Sauerstoffgehalt der Luft auf dem Montblanc (13000 Fuss) nur 20 Volumprocente betragen werde, wenn der Sauerstoffgehalt am Spiegel des Meeres 21 Procent betrage. Die Resultate von Untersuchungen der Luft der höheren Regionen sind aber dieser Ansicht von Dalton entgegen. Die Luft, welche Gay-Lussac von seiner Luftreise, aus einer Höhe von ohngefähr 21000 Fuss, mitbrachte, die Luft, welche Green ebenfalls im Luftschiffe in einer Höhe von 11000 Fuss sammelte, liessen keine beachtenswerthe Abweichung im Sauerstoffgehalte erkennen, und eben so fanden Humboldt, Configliachi, Brunner und Andere die Luft auf den Bergen der Schweiz von gleicher Zusammensetzung mit der Luft der Thäler. Brunner's Versuche im Jahre 1834 auf dem Faulhorn (8000 Fuss Höhe) nach seiner oben beschriebenen Methode angestellt, ergaben den Sauerstoffgehalt im Mittel zu 20,915 Volumprocenten und als am 20., 21. und 24. Juli 1841 die Luft von Dumas und Boussingault in Paris, von Brunner in Bern und von Martins und Bravais auf dem Faulhorn auf ihren Gehalt an Sauerstoff untersucht wurde, ergaben sich Resultate, deren Differenz ganz innerhalb der

Gränzen der Versuchsfehler liegen. Es wurden nämlich gefunden Gewichtsprocente Sauerstoff:

In Paris.	In Bern.	Auf dem Faulhorn.
23,00	23,00	22,96
23,00	22,89	23,09
23,08	22,97	22,91

Dass, ohngeachtet der grossen Beweglichkeit der Luft und des Diffusionsvermögens der Gase, durch örtliche Verhältnisse bedingt, eine örtliche Veränderung, am häufigsten Verminderung, des Sauerstoffgehaltes der Luft stattfinden kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden. So ist die Luft in geschlossenen bewohnten Räumen stets etwas ärmer an Sauerstoff als die Luft im Freien, und natürlich um so ärmer daran, je mehr Menschen oder Thiere in einem Raume von gewisser Grösse zusammengedrängt sind und je weniger für Luftwechsel durch Ventilation gesorgt ist. Leblanc fand in der Luft des Hörsaals für Chemie in der Sorbonne zu Paris, nach beendeter Vorlesung, 21,96 Gewichtsprocent, das ist 19,86 Volumprocent Sauerstoff; in einem geschlossenen Pferdestalle der *Ecole militaire* 22,25 Gewichtsprocent, das ist 20,12 Volumprocent Sauerstoff. Aehnliche Resultate wurden von anderen Chemikern erhalten (siehe unten).

Die Genauigkeit der neueren eudiometrischen Methoden gestattet selbst, die geringen Veränderungen des Sauerstoffgehalts der Luft zu erkennen, welche im Freien durch örtliche Einflüsse vorübergehend herbeigeführt werden. So fand Lewy in Neu-Granada, zur Zeit, wo man den Boden in ausgedehntem Maasse durch Brennen fruchtbar machte, nur 20,33 Vol.-Proc. Sauerstoff in der Luft anstatt der normalen Menge von 21,01 Procent (Seite 129), was eine Verminderung des Sauerstoffgehalts um 68 Theile auf 10000 Luft ergiebt. Nach langem Regen fand Lewy stets etwas weniger Sauerstoff, nämlich als Maximum 20,97 Vol.-Proc., weil das Sauerstoffgas in grösserer Menge von dem Wasser absorbirt wird als das Stickstoffgas. Die Luft auf dem Meere enthält am Tage etwas mehr Sauerstoff als während der Nacht, und dies ist um so bemerkbarer, je weiter man sich von der Küste entfernt. Die Entwickelung der sauerstoffreichen Luft des Meerwassers durch den erwärmenden Einfluss der Sonne ist die Ursache davon.

Wenn man den fortwährenden ungeheuren Verbrauch von Sauerstoff für den Athmungsprocess, für die Verbrennung, für die Verwesung, für Oxydationsprocesse überhaupt, berücksichtigt, so dringt sich die Frage auf, wie lange wird der vorhandene Sauerstoff zu allen diesen Processen ausreichen, wie lange wird es dauern, bis der Sauerstoffgehalt der Luft dadurch so vermindert ist, dass die Luft nicht mehr im Stande ist, das Leben zu unterhalten?

Zur Beantwortung dieser Frage ist in neuerer Zeit mehrfach das Gesammtgewicht der Atmosphäre und des in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoffgases berechnet worden, so namentlich von Poggendorff

(Chemisches Wörterb., Artikel Atmosphäre), von Marchand (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 42, S. 449), von Wackenroder (Archiv f. Pharmacie, Bd. 60, Seite 4). Man kommt bei dieser Berechnung auf Zahlen, welche den Verbrauch an Sauerstoff im Verhältniss zur Masse desselben höchst geringfügig erscheinen lassen. Der mittlere Barometerstand kann nach Berghaus Atlas zu 336,973 Par. Linie gesetzt werden (Seite 46). Zieht man davon 4,353 Par. Linien als Mittel des Wasserdampfdruckes ab (Dove's Repertorium Bd. 4, S. 265), so bleibt für den Druck der trockenen Luft 332,62 Par. Linien, das ist in runder Zahl 0,750 Meter. Das Gewicht der trockenen Atmosphäre ist also gleich dem Gewichte einer über die Oberfläche der Erde verbreiteten Schicht Quecksilber von 0,750 Meter Höhe oder einer 0,750 . 10513,5 = 7885 Meter hohen Luftschicht von der Dichtigkeit, welche die Luft bei 0° C. und 0,760 Meter Druck besitzt (Seite 96). Setzt man den Halbmesser der Erde = 6',370284 Meter (Wackenroder a. a. O. S. 11), so berechnet sich das Volumen einer Lufthohlkugel von der angegebenen Dicke (7885 Meter) zu 4''',025900''000000'000000 Cubikmeter, also zu mehr als 4 Trillionen Cubikmeter, deren Gewicht 5,2 Trillionen Kilogramme beträgt. Marchand berechnet, indem er den Halbmesser der Erde = 6',366752 Meter setzt und die ältere Zahl: 1,2995 Grammen für das Gewicht von 1000 CC. Luft anwendet: 5,26 Trillionen Kilogramme, das ist zu 11,25 Trillionen preuss. Pfund, so dass also 5 Trillionen Kilogramme als das Minimum des Gewichts der Luft mit Sicherheit angenommen werden können. Das Gewicht des Sauerstoffs darin beträgt annähernd 1,15 Trillionen Kilogramme, das Gewicht der Kohlensäure ohngefähr 4000 Billionen Kilogramme.

Poggendorff, welcher a. a. O. das Volumen der Atmosphäre etwas zu niedrig, nämlich zu 9',307500 Cubikmeilen berechnet (= 4,451 Trillionen Kilogramme, nach Marchand), stellt folgende interessante Betrachtungen über den Betrag des Verbrauchs an Sauerstoff im Verhältniss zu dem Vorrathe an. Ein erwachsener Mensch verzehrt in 24 Stunden etwa 45000 Par. Cubikzoll = 26,04 Cubikfuss Sauerstoff, im Jahre also 9505,2 Cubikfuss. Die gesammte Menschheit, zu 1000 Millionen angeschlagen, verbraucht hiernach in einem Jahre 9''505200'000000 Cubikfuss, mithin, da eine Cubikmeile 11''919500'000000 Cubikfuss, nicht mehr als 0,7975 oder nahe acht Zehntel einer Cubikmeile. Lebten immer 1000 Millionen erwachsener Menschen auf der Erde und könnten sie den jetzt vorhandenen Sauerstoff bis auf das letzte Atom verzehren, so würde dieser für 2'451000 Jahre ausreichen. Wäre auch seit Adam's Zeiten immerfort diese Anzahl Menschen dagewesen, so würden sie doch nur $^1/_{408}$ des jetzigen Sauerstoffgehalts verbraucht haben. Ein einziges Zehntelprocent der Atmosphäre reicht hin, das gesammte Menschengeschlecht auf 10000 Jahre mit Sauerstoff zu versorgen. Betrüge der übrige Verbrauch an Sauerstoff das Neunfache von dem, was die Menschen an Sauerstoff consumiren, so würde der Sauerstoffgehalt in 1000 Jahren erst um ein Zehntelprocent geringer werden, und wenn er selbst 99mal so viel

betrüge, so würde doch erst eine Verminderung von 1 Proc. in 1000 Jahren stattfinden. Berücksichtigt man die Kürze des Zeitraums, welchen unsere Analysen umfassen, so leuchtet ein, dass selbst nach der letzten Annahme eine Veränderung des Sauerstoffgehalts der Luft durch die Analysen nicht dargethan werden könnte.

Es ist indess wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass keine Verminderung des Sauerstoffgehalts der Luft stattfindet, sondern dass der durch den Athmungs-, Verbrennungs- und Verwesungsprocess der Luft entzogene Sauerstoff von den Pflanzen aus seiner Verbindung mit Kohlenstoff oder Wasserstoff abgeschieden und so der Luft wieder zurückgegeben wird (siehe unten).

Die Frage, ob der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre durch das Athmen der Menschen und Thiere, durch die Verbrennung und Verwesung eine Verminderung erleide, steht nämlich in dem innigsten Zusammenhange mit der Frage, ob der Gehalt an Kohlensäure in der Luft durch diese Processe eine Vermehrung erfahre? Nach jedem Athemzuge wird für einen Theil des eingeathmeten Sauerstoffs ein entsprechender Antheil Kohlensäure ausgestossen, bei der Verbrennung der Heiz- und Leucht-Materialien bildet der verbrauchte Sauerstoff, allein oder doch zum grössten Theile, direct oder indirect, Kohlensäure, welche ebenfalls in die Luft entweicht, und dasselbe geschieht bei der Verwesung der organischen Körper. Da nun bei der Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, für jedes Volumen des verbrauchten Sauerstoffs ein gleiches Volumen Kohlensäuregas entsteht, so muss jedes Volumen Sauerstoffgas, welches durch das Athmen, durch die Verbrennung, durch die Verwesung der Luft entzogen wird, von einem gleichen Volumen Kohlensäuregas ersetzt werden, und eine Verminderung des Gehalts der Luft an Sauerstoff würde daher stets von einer Vermehrung des Gehalts an Kohlensäure begleitet sein. Wäre daher in 6000 Jahren, durch die erwähnten Processe, ein Volumprocent Sauerstoffgas der Luft entzogen worden, so müsste sich an dessen Stelle ein Volumprocent Kohlensäuregas in der Luft finden, und diese Menge müsste noch beträchtlicher sein, wenn man die ungeheure Masse von Kohlensäuregas in Anschlag brächte, welche durch die Vulcane und auf anderen Wegen aus dem Innern der Erde in die Atmosphäre übergeführt wird. Aber die genauesten Untersuchungen haben, wie oben gezeigt, dargethan, dass die Luft nur ohngefähr $^1/_{25}$ Procent Kohlensäure enthält.

Die Pflanzen sind es, welche die durch das Athmen, die Verbrennung u. s. w. gleichsam verderbte Luft wieder verbessern. Die Pflanzen absorbiren das Kohlensäuregas aus der Luft und verwenden den Kohlenstoff derselben zur Bildung von Holzfaser, Stärkemehl, Gummi, Zucker, überhaupt zur Bildung ihrer organischen Bestandtheile. Der Sauerstoff der Kohlensäure kehrt in die Atmosphäre zurück, denn die Holzfaser und die meisten anderen Bestandtheile der Pflanzen enthalten, wie bekannt, nicht mehr Sauerstoff als hinreichend ist, um mit ihrem Wasserstoffe Was-

ser zu bilden, welcher also als Wasser von den Pflanzen aufgenommen werden kann. Dass die Blätter der Pflanzen reines Sauerstoffgas ausgeben, beobachtete zuerst Priestley, und die allgemeine Wirkung der Pflanzen auf die Atmosphäre wurde später genau von H. Davy und Daubeny studirt.

In einer früheren Periode muss sich daher in der Atmosphäre unseres Planeten ein beträchtlich grösserer Vorrath von Kohlensäure befunden haben, als sich jetzt darin befindet. Denken wir uns allen Kohlenstoff, welcher in den Pflanzenstoffen und Thierstoffen enthalten ist, mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbunden und nehmen wir dazu die ungeheure Masse von Kohlensäure, welche in den Kohlensäure-Salzen vorkommt, so haben wir die Quantität Kohlensäure, um deren Betrag der Kohlensäuregehalt der Luft früher grösser war als er jetzt ist. Als die Temperatur der Erdkruste die Existenz von Pflanzen zuliess, wurde aus diesem Vorrathe von Kohlensäure der Kohlenstoff zur Bildung aller Pflanzen entnommen; der dabei freiwerdende Sauerstoff diente zum Ersatz des Sauerstoffs, welcher zur Oxydation von Elementen früher wahrscheinlich in bedeutender Menge der Luft entzogen worden war. Ein Theil des Kohlenstoffs gelangte bei Verwesung der Pflanzen in Gestalt von Kohlensäure stets wieder in die Luft zurück und konnte also von Neuem zur Bildung von Pflanzen verwandt werden; ein anderer Theil wurde in Gestalt von Steinkohlen, von Braunkohlen u. s. w. im Innern der Erde aufgespeichert. Der Kreislauf des Kohlenstoffs wurde rascher, als auf Kosten der Pflanzensubstanz das Thier entstand, theils weil aus dessen Athmungsapparaten, wie aus einer neu geöffneten Quelle, der Kohlenstoff der Pflanzen als Kohlensäure in die Luft zurückströmte, theils weil die Constitution der Thiersubstanz die Umsetzung der Elemente zur Kohlensäure, Wasser u. s. w. erleichterte, und als nun endlich der intellectuelle Bestandtheil der Natur sich einfand, beschleunigte noch ausserdem das von ihm unzertrennliche Feuer den erwähnten Kreislauf des Kohlenstoffs. Denken wir uns in diesem Augenblicke eine bestimmte Menge von Kohlenstoff in Gestalt von lebenden Pflanzen und Thieren auf der Erde und eine ebenfalls bestimmte Menge von Kohlenstoff in Gestalt von Kohlensäure in der Atmosphäre enthalten, so muss natürlich jede Vermehrung der ersteren Menge von einer entsprechenden Verminderung der letzteren Menge begleitet sein. Nehmen wir nun an, dass die Zahl der Menschen fortwährend zunimmt, und dass, als nothwendige Folge hiervon, die bebauete Oberfläche der Erde fortwährend grösser wird, so muss der Gehalt an Kohlensäuregas in der Luft geringer werden, wenn derselbe nicht aus einer Quelle wieder ersetzt wird. Wahrscheinlich ist es die Kohlensäure, welche durch die Verbrennung der, in früheren Perioden deponirten Massen von Kohlenstoff, der Steinkohlen und Braunkohlen, in die Luft gelangt und die Kohlensäure, welche unausgesetzt aus dem Innern der Erde in die Luft strömt, durch welche eine Vermehrung der lebenden Wesen, der Pflanzen und Thiere, möglich wird. Aller Kohlenstoff, welcher todt

im Innern der Erde, als Steinkohlen etc., verborgen ist, wird erst benutzbar zur Bildung von Pflanzen, wenn er in Gestalt von Kohlensäure in die Luft verbreitet wird, und jede Vermehrung der Vegetation ist eine Quelle der Vermehrung der Menschen und Thiere (siehe hierüber: Gmelin, Handbuch II. 2 und Liebig, organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur etc.).

So wie die Kohlensäure der Atmosphäre die Pflanzen mit dem Kohlenstoffe versieht, so liefert das Ammoniak, welches in der Luft enthalten ist, den Pflanzen ihren Bedarf an Stickstoff. Der freie Stickstoff scheint daher vorzüglich nur als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs nützlich zu sein, indem durch ihn die Lebhaftigkeit des Verbrennungsprocesses und anderer Oxydationsprocesse bis zu einem gewissen Punkte herabgestimmt wird. Wie es daher vor der Entstehung der Pflanzen in der Atmosphäre eine grössere Menge von Kohlensäuregas gab, als jetzt, so war auch in jener Periode die Luft um eine, dem Gehalte an Stickstoff in allen organischen Körpern äquivalente Menge Ammoniakgas reicher als jetzt, und wie der Kohlenstoff der Kohlensäure einen Kreislauf macht, so macht auch der Stickstoff des Ammoniaks einen Kreislauf. Die Pflanzen concentriren gleichsam den Stickstoff des Ammoniaks der Luft in ihrer Substanz, noch mehr thun dies die Thiere, und aus diesen gelangt derselbe Stickstoff in Gestalt von Ammoniak, bei der Verwesung, wieder in die Atmosphäre zurück (Liebig).

Dass die Atmosphäre Ammoniak enthalte, war schon früher erkannt und nachgewiesen worden, aber erst nachdem Liebig den Ammoniakgehalt der Luft als die Quelle des Stickstoffs für die Vegetation hingestellt hatte, versuchte man denselben quantitativ zu bestimmen. Das dabei angewandte Verfahren ist im Wesentlichen das von Brunner für die Ermittlung des Gehalts der Luft an Wasserdampf und Kohlensäure angegebene. Man lässt nämlich die Luft mit Hülfe eines Aspirators einen Liebig'schen Kugelapparat (Seite 126) oder ein anderes Glasgefäss passiren, worin sich eine Substanz befand, welche das Ammoniak zurückhält. Gräger und Fresenius wandten dazu verdünnte Salzsäure an und bestimmten dann das Ammoniak in dem, nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure zurückbleibenden Salmiak durch Platinlösung, welche das Ammoniak als Platinsalmiak fällt. Kemp nahm eine Lösung von Quecksilberchlorid und berechnete die Menge des Ammoniaks aus der Menge des darin entstandenen Niederschlags, nachdem derselbe in der Lösung gekocht war (Hg Cl, 2 Hg O, Hg Ad). Die Untersuchungen haben äusserst abweichende Resultate gegeben, so dass der Ammoniakgehalt der Luft sehr bedeutenden Schwankungen unterworfen sein muss, wenn nach dem angewandten Verfahren Resultate zu erlangen sind, welche Zutrauen verdienen. 1000000 Gewichtstheile Luft enthalten:

		Ammoniak.	Ammoniumoxyd.	Kohlensaures Ammoniak.
nach Gräger		0,333	0,508	0,938
„ Kemp		3,680	5,610	10,370
„ Fresenius	Tagluft	0,098	0,153	0,283
	Nachtluft	0,169	0,257	0,474
„ Fresenius im Mittel		0,133	0,205	0,397.

Die gefundenen Mengen Ammoniak verhalten sich demnach, die Menge in der Tagluft nach Fresenius = 1 gesetzt.

Fresenius			
Tagluft	Nachtluft	Gräger	Kemp
1 :	1,7 :	3,4 :	37,5.

Da anzunehmen ist, dass die Luft, wenn sie in Blasen durch die absorbirende Flüssigkeit hindurchgeht, den jedenfalls äusserst geringen Ammoniakgehalt unvollständig abgiebt, so gebrauchte Horsford mit salzsäurehaltigem Asbest gefüllte Röhren und Flaschen zur Absorption. Nach seinen Versuchen enthielten 1000000 Theile Luft:

	Ammoniak.	Kohlensaures Ammoniak.
am 3. Juli	43,0	121,4
9. „	46,1	130,2
9. „	47,6	134,8
1. — 20. Sept.	29,7	84,1
11. Oct.	28,2	79,6
14. „	25,8	72,8
30. „	13,9	39,1
6. Nov.	8,1	22,9
10., 12., 13. „	8,1	22,9
14., 15., 16. „	4,7	13,2
17. Nov. — 5. Dec.	6,1	17,3
20. Nov. — 21. „	6,9	19,7
29. „	1,2	4,2.

Hiernach wäre der Ammoniakgehalt der Luft im Sommer bedeutend grösser als im Winter (Siehe Fresenius: Journ. für prakt. Chemie, Bd. 46, S. 100, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 72, S. 48. Horsford: Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 74, S. 243.) Das Regenwasser entzieht der Luft das Ammoniak und führt es dem Boden zu. Destillirt man daher Regenwasser in grossen Quantitäten, so findet sich in dem zuerst übergegangenen Antheile das Ammoniak, und nach Zusatz von etwas Salzsäure zu diesem Antheile erhält man beim Verdampfen Salmiak (Liebig). Im Gletschereis fand Horsford ein Milliontel Ammoniak (Annal. d. Chemie und Pharmacie, Bd 59, S. 113).

Da grosse Mengen von Kohlenoxydgas aus unseren Feuerungen der Luft zuströmen, da durch verschiedene Processe noch verschiedene andere Gase und Dämpfe in die Atmosphäre gelangen, da die Riechstoffe der Pflanzen, die Miasmen der Sümpfe und andere Ansteckungsstoffe sich in

die Luft verbreiten, da die festen Bestandtheile der Erdoberfläche in Gestalt des feinsten Staubes in der Atmosphäre schweben können, so muss die Atmosphäre ein Sammelplatz der verschiedenartigsten Stoffe sein. Aber es ist zu beachten, dass wenige oder keine von den flüchtigen Verbindungen, welche wir in die Atmosphäre übergehen sehen, lange der Zerstörung in Folge von Oxydation werden widerstehen können. Die Atmosphäre enthält in sich selbst die Mittel zu ihrer Reinigung und verwandelt langsam aber sicher alle ihre ausgesetzten organischen Substanzen in einfache Verbindungen, wie in Wasser, Kohlensäure, Salpetersäure und Ammoniak.

Die Gegenwart von Wasserstoff und Kohlenstoff im brennbaren Zustande (freier Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd u. s. w.) hat man dadurch dargethan, dass man ein beträchtliches Volumen der Luft durch eine glühende, mit Kupferoxyd gefüllte Röhre leitete, wobei Wasser und Kohlensäure erhalten wurden. Boussingault bekam so viel Wasser, dass dasselbe einem Gehalte von 5 bis 13 Volumtheilen Wasserstoff auf 100,000 Volumtheilen Luft gleichkam. Verver erhielt so viel Wasser, dass es 1,48 bis 2,2 Vol. Wasserstoff, und so viel Kohlensäure, dass sie 1,04 Vol. bis 1,73 Vol. gasförmigen Kohlenstoff in 10,000 Vol. Luft entsprach.

Obgleich das bisweilige Vorhandensein von Ansteckungsstoffen in der Luft nicht bestritten werden kann, so ist doch noch nicht mit Gewissheit erwiesen, dass diese Substanzen wirklich flüchtig oder dampfförmig sind. Andere Ansteckungsstoffe, welche wir mit diesen vergleichen können, z. B. die Materie der Kuhpocken, können in der Luft getrocknet werden, und sind nicht im mindesten flüchtig. In der That ist die Flüchtigkeit eines Körpers von einer gewissen Einfachheit der Zusammensetzung, und von einer Beschränkung in der Anzahl der Atome begleitet, welche wirkliche organische Körper nicht zu besitzen scheinen. Es ist wahrscheinlicher, dass die Ansteckungsstoffe hoch organisirte Theilchen einer nicht flüchtigen Materie sind, welche demohngeachtet, wie der Blumenstaub, ihren Weg in die Atmosphäre finden, und eine gewisse Zeit in derselben schwebend bleiben können. Ein solcher Zustand streitet nicht gegen die bekannte Schwierigkeit, diese Körper durch Chlorgas zu erreichen und zu zersetzen, und steht nicht im Widerspruche damit, dass das Waschen der Wände und Fussböden als ein gewöhnliches Mittel zur Desinfection angewandt wird. Henry hat bewiesen, dass eine Temperatur von 100° alle die Ansteckungsstoffe zerstörte oder unwirksam machte, welche dem Versuche unterworfen werden konnten, dass also die Wärme zum Desinficiren benutzt werden kann (Graham).

Noch mögen schliesslich einige Worte darüber gesagt werden, wie man die Zusammensetzung der Atmosphäre anzugeben pflegt. Bei den eudiometrischen Versuchen erfährt man oder berechnet man das Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff; bei der Bestimmung der Kohlensäure berechnet man das Gewicht oder das Volumen derselben, welches in der

trockenen Luft enthalten ist; die Menge des Wasserdampfs wird durch Angabe der Tension oder ebenfalls durch Angabe des Procentgehaltes ausgedrückt. Wie sich aus Früherem ergiebt, enthält die Luft fast genau auf 79 Vol. Stickstoffgas 21 Vol. Sauerstoffgas, ferner im Mittel in 10000 Vol. 4 Vol. Kohlensäuregas und 0,840 Vol.-Proc. Wasserdampf. Aus diesen Angaben nun muss man die Zusammensetzung der Luft, in Procenten ausgedrückt, berechnen. Durch diese Berechnungen zeigt sich recht deutlich, welchen Einfluss besonders die Grösse des Wassergehalts der Luft auf den Sauerstoffgehalt hat. Beträgt der Gehalt an Wasserdampf 0,840 Vol.-Proc., so enthält die Luft nur 20,82 Proc. Sauerstoff (100 : 21 = 100 — 0,840 : x); nehmen wir aber den Wassergehalt zu 3,6 Proc. an, wie er es zu Benares (Ostindien, am Ganges, ohngefähr 25° N. B.) in dem oben Seite 102 angegebenen Beispiele war, so ergiebt sich der Sauerstoffgehalt nur zu 20,24 Proc.

Verbindungen des Stickstoffs.

Fünf Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, fünf Oxydationsstufen des Stickstoffs sind bekannt, nämlich:

						In 1000	
			Stickstoff.	Sauerstoff.		Stickstoff.	Sauerstoff.
Stickstoffoxydul . . .	NO	oder	$'N_2O$	100	57,14	63,63	36,37
Stickstoffoxyd	NO_2	„	$'N_2O_2$	100	114,28	46,66	53,34
Salpetrige Säure . .	NO_3	„	$'N_2O_3$	100	171,42	36,84	63,16
Untersalpetersäure .	NO_4	„	$'N_2O_4$	100	228,56	30,43	69,57
Salpetersäure	NO_5	„	$'N_2O_5$	100	285,71	25,93	74,07.

Die Oxydationsreihe des Stickstoffs ist ein treffliches Beispiel zur Erläuterung des Gesetzes der Multipeln. Die zweite Oxydationsstufe enthält doppelt so viel Sauerstoff als die erste, die dritte dreimal so viel u. s. w.

Die beiden ersten Glieder der Reihe, das Stickstoffoxydul und das Stickstoffoxyd, sind farblose Gase, und sie sind, wie es die Namen andeuten, indifferente Verbindungen. Das dritte Glied, eine Säure, die salpetrige Säure, ist in Verbindung mit basischen Metalloxyden, also in Salzen, sehr wohl gekannt; aber es ist noch nicht über allen Zweifel erhoben, ob sie schon im freien Zustande erhalten worden. In Bezug hierauf muss bemerkt werden, dass wir keineswegs immer die Verbindungen, deren Existenz in anderen Verbindungen mit Sicherheit dargethan werden kann, auch aus diesen Verbindungen abzuscheiden im Stande sind. Bisweilen zersetzen sich Verbindungen in dem Augenblicke, wo sie abgeschieden werden; man sagt dann, sie können nicht im isolirten Zustande, sondern nur in Verbindungen bestehen. Das vierte Glied ist noch weniger gekannt als die salpetrige Säure, man ist noch nicht einmal über seinen chemischen Charakter völlig im Klaren, ohngeachtet es ziemlich allgemein den Namen Untersalpetersäure führt. Die Salpetersäure endlich, das letzte Glied, stellt in Verbindung mit Wasser und mit Wasser ver-

mischt die saure Flüssigkeit dar, welche unter diesem Namen oder unter dem Namen Scheidewasser schon sehr lange bekannt ist. Aber erst neuerlichst hat Deville gezeigt, dass die Säure auch wasserfrei in Krystallen sich darstellen lässt. Es muss hierzu bemerkt werden, dass Sauerstoffsäuren sowohl als Sauerstoffbasen, wenn sie bei Gegenwart von Wasser, auf nassem Wege, wie man sagt, aus ihren Verbindungen, also aus Salzen, abgeschieden werden, sich fast stets mit Wasser zu Hydraten (Seite 73) vereinigen. Dies kann nicht auffallen, wenn man das kräftige Vereinigungsstreben der Säuren zu Basen und der Basen zu Säuren berücksichtigt, und wenn man berücksichtigt, dass das Wasser sowohl die Rolle einer Base als einer Säure spielen kann. Wird daher z. B. eine Säure aus einer Verbindung deplacirt und findet sie Wasser vor, so vereinigt sie sich mit Wasser zu einem Hydrate, in welchem das Wasser als Base fungirt, die Stelle der Base einnimmt. Streng genommen, findet daher zwischen einem Salze einer Säure und dem Hydrate einer Säure kein Unterschied in der Constitution statt, denn das Hydrat der Säure ist ein Salz, welches Wasser als Base enthält. KaO, NO_5 ist salpetersaures Kali, HO, NO_5 ist Salpetersäurehydrat (salpetersaures Wasser), die Constitution, die Anordnung der Bestandtheile ist in beiden Verbindungen dieselbe. Das Wasser fungirt aber in den Hydraten der Säuren als so schwache Base, dass es in den meisten Fällen von allen anderen Basen mit der grössten Leichtigkeit deplacirt wird, dass es also so gut wie nicht vorhanden ist. Da nun auch die Sauerstoffsäuren nicht im wasserfreien Zustande, sondern nur als Hydrate die sauren Eigenschaften, wie den sauren Geschmack und die lackmusröthende Wirkung zeigen, so pflegt man die Hydrate der Säuren freie Säuren oder schlechthin Säuren zu nennen, und es besonders auszusprechen, wenn man die wasserfreie Säure meint. Sind die Säuren in Wasser auflöslich, so werden häufig nicht die reinen Hydrate, sondern die Auflösungen derselben benutzt, man redet dann von concentrirten und verdünnten Säuren.

Die Salpetersäure ist der Ausgangspunkt für alle anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs; auf mehr oder weniger grossem Umwege werden alle anderen Oxydationsstufen durch Zersetzung der Salpetersäure erhalten; aus diesem Grunde ist es zweckmässig, sie zuerst zu betrachten.

Salpetersäure.

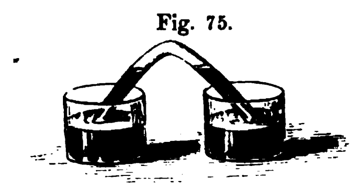
Formel: NO_5 oder $^{\prime}N_2O_5$. — Aequivalent 54 oder 675. — In 100: Stickstoff 25,93, Sauerstoff 74,07.

Die beiden Elemente, welche die Bestandtheile der Salpetersäure bilden, lassen sich durch den elektrischen Funken direct zu Salpetersäure vereinigen, wenn Wasser oder die Lösung einer alkalischen Base vorhanden ist, mit denen sich die entstandene Säure verbinden kann. Der elektrische Funken, indem er durch das Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoffgas hindurch geht, veranlasst eine Verbrennung des Stickstoffs durch den Sauerstoff zu Salpetersäure. Diese Verbrennung erfolgt aber

nur in der unmittelbarsten Nähe des Funkens, sie verbreitet sich nicht durch die ganze Masse, und man muss daher eine ausserordentlich grosse Zahl von elektrischen Funken durch das Gasgemisch gehen lassen, selbst wenn man nur eben nachweisbare Spuren der Säure bilden will. Es war Cavendish, welcher im Jahre 1785 zuerst diese directe Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure beobachtete, und damit zuerst Licht verbreitete über die Zusammensetzung dieser schon in den frühesten Zeiten der Chemie bekannten Säure. Er liess mehrere Tage lang durch eine kleine Menge Luft oder durch ein Gemisch aus 1 Vol. Stickstoffgas und $2^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas, das sich in einer engen Röhre über Wasser oder Kalilösung befand, elektrische Funken schlagen. Bei Anwendung von Kalilösung verschwand das letztere Gasgemisch vollständig, und es wurde salpetersaures Kali erhalten.

Zur Darstellung des Versuchs kann man die beiden Gase, nebst etwas Kalilauge, über Quecksilber in das Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten bringen (Seite 119), den einen Draht dem Conductor einer Elektrisirmaschine nähern, und an den andern Draht eine Kette zur Ableitung befestigen. Regnault empfiehlt den in Fig. 75 abgebildeten Apparat. Eine gekrümmte, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre wird mit ihren beiden offenen Enden in zwei, Quecksilber enthaltende Gläser gestellt, etwas Luft (oder Stickstoffgas und Sauerstoffgas) und eine kleine Menge Kalilauge in dieselbe gebracht und hierauf das Quecksilber des einen Gefässes mit dem Conductor der Elektrisirmaschine, und das des anderen Glases, durch eine Metallkette, mit dem Boden in Verbindung gesetzt. Durch anhaltendes Drehen der Scheibe der Elektrisirmaschine bewirkt man, dass eine Reihe von elektrischen Funken durch die Luft schlägt und so die Bildung von Salpetersäure veranlasst, welche an das Kali tritt.

Fig. 75.



Der Gewitterregen enthält eine Spur von Salpetersäure, die wahrscheinlich auf dieselbe Weise, nämlich durch den Blitz entsteht. Sie ist in dem Regen an Ammoniak gebunden, einen Körper, der bei Gegenwart von Wasser sich als Base mit Säuren verbindet, und der, wie wir wissen, einen Bestandtheil der Luft ausmacht.

Verbrennt man Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft, so ist das entstehende Wasser meistens sauer von Salpetersäure, ein Beweis, dass da, wo der brennende Wasserstoff mit Stickstoff in Berührung sich findet, gleichzeitig etwas Stickstoff mit verbrannt (oxydirt) wird.

Leichter als der freie Stickstoff wird der Stickstoff mancher Stickstoffverbindungen, namentlich der Stickstoff des Ammoniaks (H_3N) durch Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt, wobei indess zu berücksichtigen, dass die Säure in höherer Temperatur nicht bestehen kann, sondern dass dann die beständigeren niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs, so Untersal-

petersäure NO_4 und Stickstoffoxyd NO_2 auftreten, die sich aber bei niederer Temperatur, wenn Wasser und Sauerstoff vorhanden ist, in Salpetersäure umwandeln (siehe unten). Leitet man z. B. Ammoniakgas mit atmosphärischer Luft gemengt, durch ein glühendes Porzellanrohr, so wird der Stickstoff des Ammoniaks durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und es entstehen geringe Mengen von Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd. Das Vorhandensein von Platinschwamm in der Röhre befördert die Oxydation in hohem Grade, so dass sie bei einer Temperatur von ohngefähr 300° C. erfolgt. Die Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff, welche den Namen Cyan führt (C_2N), giebt unter denselben Umständen Salpetersäure und Kohlensäure, so dass also gleichzeitig der Stickstoff und der Kohlenstoff oxydirt werden.

Die Gegenwart einer starken Base veranlasst, durch das prädisponirende Vereinigungsstreben, die Oxydation des Stickstoffs des Ammoniaks in vielen Fällen. Leitet man z. B. eine mit Ammoniak gesättigte Luft bei 100° C. auf Kreide, die mit Kalilauge befeuchtet ist, so entsteht nach einigen Tagen eine bedeutende Menge von salpetersaurem Kali (Dumas), und lässt man ammoniakhaltige Luft, im Sommer, unter öfterem Umschütteln längere Zeit mit Kalkmilch (in Wasser gerührter Kalk) in Berührung, so entsteht salpetersaurer Kalk (Collard de Martigny).

Sehr leicht erfolgt auch die Oxydation des Stickstoffs des Ammoniaks zu Salpetersäure (resp. Untersalpetersäure u. s. w.) durch den Sauerstoff von Sauerstoffverbindungen, die denselben leicht abgeben, und durch den Sauerstoff im status nascens, so z. B. wenn man Ammoniakgas über erhitztes Mangansuperoxyd (Braunstein) leitet, wenn man zweifach chromsaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniak destillirt, wenn man chlorsaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhitzt u. s. w. (Kuhlmann, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 235).

Wenn organische stickstoffhaltige Substanzen (Blut, Harn und dergleichen) bei Gegenwart von starken Basen, z. B. von Kali oder Kalk, an der Luft verfaulen, so bilden sich Salpetersäure-Salze der Basen in bedeutenden Mengen. Dies ist die vorzüglichste Quelle der Salpetersäure; namentlich entsteht auf diese Weise der sogenannte natürliche Salpeter (salpetersaures Kali), welcher sich in heissen und feuchten Climaten, so besonders in Indien, häufig in der oberen Schicht des Erdbodens findet; ferner der Chilesalpeter (salpetersaures Natron), welcher in grossen Mengen an der Westküste von Südamerika nördlich von Chile, angetroffen wird, und überhaupt die Salpetersäure-Salze, welche auch bei uns in der oberen Erdschicht (der Ackerkrume) und in dem Mauerwerk der Ställe sich vorfinden, und endlich die Salpetersäure-Salze, deren Bildung, behufs der Gewinnung von Salpeter in den Salpeterplantagen veranlasst wird. Da bei dem Verfaulen der erwähnten stickstoffhaltigen Substanzen, ohne das Vorhandensein von starken Basen, stets Ammoniak auftritt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Salpetersäure in

diesen Fällen aus dem Ammoniak entsteht, durch das prädisponirende Vereinigungsstreben der vorhandenen Basen (siehe Salpeter).

Die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs, so namentlich das Stickstoffoxyd, die salpetrige Säure und die Untersalpetersäure geben beim Zusammentreffen mit Sauerstoff und Wasser Salpetersäure. Lässt man z. B. zu Sauerstoffgas, das sich über Wasser befindet, nach und nach Stickstoffoxydgas treten, so entsteht nur Salpetersäure, die sich in dem Wasser löst und die Gase verschwinden (NO_2 und O_3, das ist 4 Vol. Stickstoffoxydgas und 3 Vol. Sauerstoffgas geben NO_5 (Gay-Lussac). Hat das Wasser der pneumatischen Wanne eine Temperatur von 50° C., so erfolgt beim Zubringen des Stickstoffgases zu dem Sauerstoffgase die chemische Vereinigung zu Salpetersäure unter schwacher Explosion (Lampadius). — Salpetrige Säure zerfällt beim Zusammentreffen mit Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas (3 NO_3 geben: NO_5 und 2 NO_2), welches letztere dann, wenn Sauerstoff vorhanden, auf angegebene Weise ebenfalls in Salpetersäure verwandelt wird. — Untersalpetersäure giebt mit Wasser anfangs Salpetersäure und salpetrige Säure (2 NO_4 geben: NO_5 und NO_3) und die letztere wird dann durch mehr Wasser ebenfalls, wie es beschrieben, zersetzt. Bei allen diesen Zersetzungen tritt die Salpetersäure mit Wasser zu Salpetersäurehydrat zusammen, welches sich dann in dem überschüssig vorhandenen Wasser löst; die Zersetzung wird durch das Vorhandensein von Wasser bedingt, denn sie erfolgt bei Abwesenheit von Wasser nicht.

Zwei im Handel vorkommende Salze der Salpetersäure, nämlich der Salpeter (salpetersaures Kali) und der Chilesalpeter (salpetersaures Natron) sind das Material für die Bereitung der Salpetersäure. Man scheidet die Säure aus diesen Salzen durch eine stärkere Säure ab, das heisst durch eine Säure, welche zu den Basen der Salpetersäure-Salze ein grösseres Vereinigungsstreben hat, welche also die Salpetersäure deplacirt. Bei dieser Abscheidung ist es unerlässlich, dass die Salpetersäure mindestens ein Aequivalent Wasser vorfinde, mit dem sie sich zu dem Hydrate: HO, NO_5 verbinden kann. Findet die Säure dieses Wasser nicht vor, so zersetzt sie sich in Untersalpetersäure, welche in rothen Dämpfen auftritt, und in Sauerstoffgas (NO_5 geben NO_4 und O). Es ist ferner erforderlich, dass die Abscheidung bei nicht sehr hoher Temperatur erfolge, weil die Säure, selbst in der Verbindung mit Wasser, als Hydrat, keine hohe Temperatur ertragen kann, ohne Zersetzung zu erleiden; sie zerfällt sonst ebenfalls in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas.

Die Schwefelsäure, eine sehr starke Säure, welche überhaupt gewöhnlich zur Abscheidung anderer Säuren benutzt wird, dient auch allgemein zur Bereitung der Salpetersäure aus den genannten Salzen, von denen, aus später anzuführenden Gründen, in der Regel das salpetersaure Kali oder der gewöhnliche Salpeter in Anwendung kommt. Um eine kleine Einsicht in den Process der Bereitung zu gewinnen, muss man wissen, dass Schwefelsäure mit dem Kali zwei Salze geben kann, nämlich ein

neutrales Salz: KaO, SO_3 und ein saures Salz: $KaO, 2SO_3, HO$, welches eine Verbindung des neutralen Salzes mit dem Hydrate der Säure ist: $KaO, SO + HO, SO_3$. Die Schwefelsäure hat nun vorzugsweise Neigung, mit dem Kali dies letztere Salz zu bilden.

Uebergiesst man daher 1 Aeq. Salpeter (KaO, NO_5) mit 1 Aeq. Schwefelsäure (HO, SO_3), also mit so viel Schwefelsäure als hinreichend wäre, um mit dem Kali des Salpeters neutrales Salz zu geben, so entsteht doch das saure Salz, indem dem Salpeter nur die Hälfte Kali von der Schwefelsäure entzogen wird; in Folge davon wird nur $^1/_2$ Salpetersäurehydrat gebildet und die Hälfte des Salpeters bleibt unzersetzt, wie es das folgende Schema zeigt:

$$KaO,NO_5 \text{ u. } HO,SO_3 \text{ geben: } ^1/_2 \begin{pmatrix} KaO,SO_3 \\ HO,SO_3 \end{pmatrix} \text{ od. } ^1/_2\, HO,NO_5 \text{ u. } ^1/_2 KaO,NO_5.$$

Das Salpetersäurehydrat ist eine flüchtige Flüssigkeit; wird daher die Zersetzung in einem Destillationsapparate, in einer Retorte, ausgeführt, so destillirt es, und zwar bei gelindem Erhitzen, als eine fast farblose, ätzende Flüssigkeit über und es bleiben zweifach-schwefelsaures Kali und Salpeter zurück. Man erhält also nur die Hälfte der Salpetersäure des Salpeters als Hydrat. Wird dann aber die Temperatur erhöht, so wirkt bei dieser hohen Temperatur das Schwefelsäurehydrat des zweifach-schwefelsauren Kalis zersetzend auf den noch unzersetzten Salpeter ein; es entsteht neutrales schwefelsaures Kali und das andere halbe Aequivalent Salpetersäure wird nun ebenfalls als Hydrat abgeschieden:

$$^1/_2 \begin{pmatrix} KaO, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{pmatrix} \text{ und } ^1/_2 \text{ KaO, } NO_5 \text{ geben: KaO, } SO_3 \text{ und } ^1/_2 \text{ HO, } NO_5.$$

Bei der Temperatur, bei welcher diese Abscheidung stattfindet, kann indess das Salpetersäurehydrat nicht bestehen, es zerfällt, wie oben angegeben, in Wasser, Sauerstoffgas und Untersalpetersäure, die Retorte und die Vorlage erfüllen sich mit den rothen Dämpfen der letztern Säure, die zum Theil von dem, in der ersten Periode überdestillirten Hydrate verschluckt werden, wenn man die Vorlage nicht gewechselt hat.

Will man daher die ganze Menge der Salpetersäure des Salpeters als Hydrat, das ist unzersetzt, erhalten, so muss man auf 1 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäure nehmen, wo dann sogleich alles Kali des Salpeters mit der Schwefelsäure zweifach-schwefelsaures Kali bildet und alle Salpetersäure als Hydrat frei wird, das bei mässig hoher Temperatur überdestillirt.

Das folgende Schema, in welchem die Gewichtsmengen Aequivalentgewichte bezeichnen, macht die Zersetzung, wie sie dann stattfindet, deutlich.

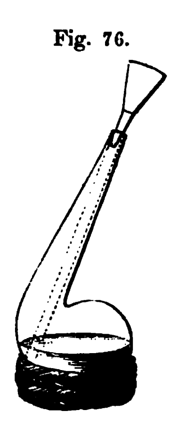
Vor der Zerlegung:			Nach der Zerlegung:	
101,2 salpetersaures Kali	Salpetersäure	54	63 Salpetersäurehydrat.	
	Kali	47,2		
49 Schwefelsäurehydrat	Wasser . . .	9		
	Schwefelsäure	40	87,2 schwefels. Kali	Zweifach schwefels. Kali.
49 Schwefelsäurehydrat		49	49 Schwefelsäurehydrat	

Durch Destillation des Salpeters mit 2 Aequiv. Schwefelsäurehydrat sollte hiernach das Salpetersäurehydrat: HO, NO_5 erhalten werden. Dem ist indessen nicht so. Selbst bei Anwendung von vollkommen trocknem Salpeter und einer Schwefelsäure, welche genau das Hydrat: HO, SO_3 darstellt, welche nicht mehr als 1 Aequiv. Wasser enthält, gewinnt man auf angegebene Weise doch nicht das entsprechende Salpetersäurehydrat: HO, NO_5, sondern eine Säure von etwas grösserem Wassergehalte, weil das zweifach-schwefelsaure Kali bei der Destillation noch etwas Wasser an das Salpetersäurehydrat abgiebt, 100 Thle. Salpeter liefern nämlich ohngefähr 65 Theile Salpetersäure, während sie nur 62,2 Thle. des Hydrats, der Rechnung nach, liefern können.

Für die allermeisten Anwendungen der Salpetersäure ist es aber völlig überflüssig, dass die Säure genau das Hydrat: HO, NO_5 sei; es genügt fast immer eine Säure von etwas grösserem Wassergehalte, wie sie erhalten wird, wenn man zur Zersetzung des Salpeters die gewöhnliche englische Schwefelsäure des Handels benutzt, worin etwas mehr als ein Aequivalent Wasser vorkommt. Diese sogenannte concentrirte Salpetersäure ist es daher, welche man in den Laboratorien darstellt. Sie muss für viele Zwecke noch mit Wasser verdünnt werden.

Man giebt den grob gepulverten, ausgetrockneten reinen Salpeter in eine geräumige, am Besten tubulirte Retorte und übergiesst ihn darin mit seinem gleichen Gewichte der erwähnten englischen Schwefelsäure. Wenn die Retorte nicht tubulirt ist, so muss der Hals derselben nach dem Einschütten des Salpeters sorgfältig gereinigt werden und hierauf muss man die Schwefelsäure durch eine Glasröhre in den Bauch der Retorte zu dem Salpeter fliessen lassen, wie es Fig. 76 zeigt, damit der Hals derselben nicht von der Schwefelsäure benetzt werde. Bei dem Herausziehen dieser Glasröhre ist dann ebenfalls eine Verunreinigung des Halses zu verhüten. Steckt man die Röhre, durch welche die Säure eingegossen wird, in eine zweite weitere Röhre, so ist man gegen eine Verunreinigung des Halses völlig gesichert. Die Retorte wird nun, wie es Fig. 77 und 78 (auf nebenstehender Seite) veranschaulichen, in eine Sandcapelle gelegt, oder, wenn sie nicht zu gross, auf die Ringe eines chemischen Ofens, eines sogenannten Windofens *) und nach angefügter geräumiger Vorlage, in welche der Hals der Retorte am Besten bis in die Mitte reicht, und welche man in eine Schale legt, um sie durch auffliessendes kaltes Wasser abkühlen zu können (durch Eis und Schnee, wenn diese zu haben), destillirt man bei anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer. Der In-

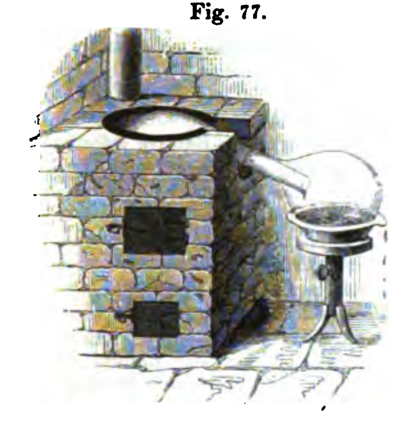
Fig. 76.



*) Einen sehr zweckmässigen Windofen, wie er für viele Arbeiten im Laboratorium zu gebrauchen, zeigt Fig. 79. Er ist aus Eisenblech, hat bei *a* die

halt der Retorte ist während der Destillation breiartig, und nur zu Anfang derselben hat man ein Uebersteigen zu befürchten. Die Temperatur

Fig. 77.



hält sich fast constant auf 130° C., nur gegen das Ende der Destillation wird sie an der Wand der Retorte höher, und zwar so hoch, dass ein kleiner Theil der Salpetersäure zersetzt wird, wodurch sich die Retorte mit rothen Dämpfen erfüllt. Der Process ist dann als beendet anzusehen.

Erhöht man gegen den Schluss der Destillation die Temperatur nicht zu bedeutend, so kommt das in der Retorte befindliche zweifach-schwefelsaure Kali nicht in völligen Fluss, und man kann die Retorte

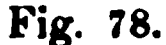


Fig. 78.



Thür zu seinem Aschenraum, bei *b* die Thür, durch welche das Brennmaterial (Holzkoble) eingetragen wird, wenn dies nicht von oben geschehen kann. Dicht unter dieser Thür liegt der Rost, welcher aus dreiseitigen, mit einer breiten Seite nach oben liegenden Roststäben gebildet ist. Bei *c* befindet sich eine kleine Thür, und dieser gerade gegenüber noch eine andere, welche beide runde Oeffnungen verschliessen, durch die ein Flintenlauf oder ein Porzellanrohr gesteckt und im Ofen erhitzt werden können (Seite 44), *d d* sind Träger für die auf den Ofen zu setzenden Kessel und für eine aufzulegende Wärmeplatte. Ueber dem Roste wird das Eisenblech des Ofens mit einem Gemische aus Lehm und zerschnittenem Werg oder Kuhhaaren, dem man auch zweckmässig etwas Kohlenpulver zusetzen kann, etwa zoll-

Fig. 79.

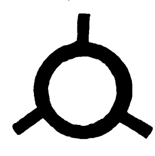


mit demselben erkalten lassen. Steigert man aber zuletzt die Temperatur bedeutend, woraus eine geringe Mehrausbeute an Säure erwächst, so

---

dick überzogen (beschlagen), um es vor Oxydation zu schützen und um die Wärme zusammen zu halten. Soll dieser Ofen zu Destillationen benutzt werden, so wird die obere Oeffnung desselben mit Ringen aus starkem Eisenblech (Fig. 80), so weit verschlossen, als es für die Grösse der darauf zu bringenden Retorte erforderlich ist. Nach aufgelegter Retorte und angefügter Vorlage wärmt man dann mit glühenden Kohlen an und steigert man die Temperatur allmälig bis zur erforderlichen Höhe. Man hat bei gehöriger Vorsicht nie ein Zerspringen der Retorte zu befürchten, und kann das Feuer nach Belieben in jedem Augenblicke durch Oeffnen oder Schliessen der Thür *b* im Ofen verstärken oder mässigen. Zu beachten ist besonders, dass man die Ringe, wenn der Ofen glühende Kohlen enthält, nicht eher auflegt, als bis man die Retorte darauf bringt, weil sonst die heissen Ringe auf die kalte Retorte wie Sprengeisen wirken. Die Sicherheit der Destillation über freiem Feuer wird noch erhöht, wenn man unter die Retorte ein Drahtgewebe legt.

Fig. 80.



Ein solcher tragbarer Windofen lässt sich leicht dadurch in einen tragbaren Capellenofen umwandeln, dass man den Rost tief legt, und eine aus Eisenblech angefertigte Capelle einhängt. Eben so zweckmässig ist aber diese Umwandlung auf die Weise auszuführen, dass man den Ofen durch einen genau passenden Aufsatz von starkem Eisenblech, *e*, Fig. 81, erhöht, und in diesen Aufsatz die ebenfalls von Eisenblech angefertigte Capelle *f*, Fig. 82, einhängt. Der untere Theil dieser Capelle muss einen kleinern Durchmesser haben, als jener Aufsatz hat, damit er von der Flamme umspielt werden kann. Die Capelle ruht mit einem breiten Rande auf dem Aufsatze auf, und es befinden sich in diesem Rande Oeffnungen *gg*, welche mit Schiebern verschlossen werden können. Durch diese lässt sich der Zug des Feuers reguliren.

Fig. 81. Fig. 82.

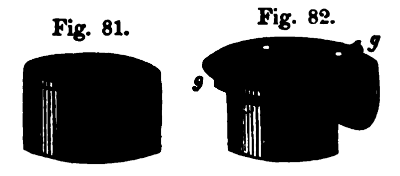


Fig. 83.



In den gemauerten Capellenöfen, deren Einrichtung und Feuerung die Durchschnittszeichnung Fig. 83 deutlich macht, ist die eingehängte Capelle gewöhnlich von Gusseisen, man kann sie indess auch von Eisenblech nehmen. Die Retorten kommen in die Capellen in Sand (in ein Sandbad) zu liegen, wobei sehr zu beachten, dass die unter der Retorte befindliche Sandschicht nicht zu dick sein darf. Je weniger dick die Sandschicht ist, welche die Retorte umgiebt, desto bequemer lässt sich destilliren, und desto weniger Brennmaterial ist erforderlich. Man kann daher mit Vortheil eine und dieselbe Capelle nur für Retorten von einer gewissen Grösse benutzen. Liegt eine kleine Retorte in einer grossen Capelle, in welchem Falle dieselbe von einer starken Sandschicht umgeben ist, so ist wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Sandes ein lang anhaltendes Heizen erforderlich, bis sie die erforderliche

schmilzt das Salz vollständig, und man darf es dann in der Retorte nicht völlig erkalten lassen, weil es dieselbe, indem es krystallisirt, fast stets zersprengt. Man muss dann in die Retorte, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, durch den Tubulus oder den Hals, mittelst eines Trichters nach und nach, und anfangs nur tropfenweise, heisses Wasser giessen und so das Salz lösen. Aus einer nicht tubulirten Retorte kann man auch das geschmolzene Salz auf ein Metallblech oder eine Steinplatte ausgiessen, wobei man die Retorte mit einem trockenen, mehrfach zusammengelegten Handtuche am Halse fasst.

5 Pfund Salpeter liefern auf angegebene Weise etwas mehr als 3 Pfund Salpetersäure, welche nur wenig mehr als 1 Aequiv. Wasser enthält. Die Säure ist durch eine geringe Menge Untersalpetersäure gelblich gefärbt, was für die meisten Anwendungen der concentrirten Säure ohne allen Belang ist, aber sie ist sonst vollkommen rein, wenn der angewandte Salpeter völlig rein war.

Der gewöhnlich im Handel vorkommende Salpeter ist niemals völlig frei von gewissen Chlorverbindungen, namentlich Kochsalz (Chlornatrium); verwendet man diesen ohne Weiteres zur Darstellung der Salpetersäure, so wird ein mit Chlor verunreinigtes Product erhalten, das nur für manche Zwecke brauchbar ist. Uebergiesst man einen solchen unreinen Salpeter in der Retorte mit Schwefelsäure, so treten gleich Anfangs gelbrothe Dämpfe, welche Untersalpetersäure und Chlor sind, auf, und destillirt man, so geht, unter fortgesetzter Entwicklung der rothen Dämpfe, unreine, chlorhaltige Säure über. Hat indess die Destillation einige Zeit gedauert, so hört die Entwicklung dieser Dämpfe auf, und die dann übergehende Säure ist frei von Chlor. Man kann also selbst aus einem chlorhaltigen Salpeter eine chlorfreie Salpetersäure darstellen, wenn man bei der Destillation die Vorlage zu geeigneter Zeit wechselt, nämlich dann, wenn die überdestillirende Säure nicht mehr durch Silberlösung getrübt ist, das sicherste Kennzeichen der Abwesenheit von Chlor. Da aber der Salpeter sich sehr bequem von den Chloriden, welche er enthält, befreien lässt (siehe Salpeter), so ist rathsam, für die Darstellung der reinen Salpetersäure stets völlig reinen Salpeter anzuwenden.

Der in den Handel kommende Chilesalpeter (Natronsalpeter) ist meistens noch weit unreiner als der Kalisalpeter; er enthält gewöhnlich bedeutende Mengen von Chlorverbindungen (Kochsalz), auch eine Spur von Jodverbindungen (Jodnatrium) und ist von organischen Substanzen schmutzig gefärbt. Er lässt sich nicht so leicht reinigen wie der ge-

---

Temperatur erlangt, und hat sie diese endlich erlangt, so bildet der Sand ein so bedeutendes Wärmereservoir, dass eine, etwa nöthige, schnelle Verminderung der Temperatur, weder durch Verschliessen des Zuglochs, noch durch Herausnehmen des Heizmaterials zu erreichen ist. Es brauchte wohl kaum erwähnt zu werden, dass der gemauerte Capellenofen durch Holz, Torf oder Steinkohlen eben so gut wie durch Holzkohlen geheizt werden kann.

wöhnliche Salpeter, und es zeigt sich bei seiner Benutzung zur Darstellung der Salpetersäure der Uebelstand, dass der Inhalt in der Retorte stark schäumt und leicht übersteigt. Aus diesen Gründen wird er in den Laboratorien gewöhnlich nicht zur Darstellung der concentrirtesten Salpetersäure benutzt (siehe unten Seite 158).

Aus der auf angegebene Weise dargestellten concentrirten Säure lässt sich nun mit Hülfe von Schwefelsäurehydrat das reine Hydrat der Salpetersäure: HO, NO_5, bereiten. Wir wissen aus Früherem, dass die Schwefelsäure eine ausserordentliche Neigung hat, Wasser aufzunehmen; destillirt man daher ein Gemenge von sehr concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat bei gelinder Wärme, so wird das Wasser, was über ein Aequivalent in der Salpetersäure enthalten ist, zurückgehalten, und das erwähnte Salpetersäurehydrat geht über. Pelouze erhielt durch Destillation eines Gemenges aus 1 Theil sehr concentrirter Salpetersäure und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure, bei einer Temperatur, welche 150° C. nicht überstieg, 88 Procent einer Säure, welche, ohne concentrirter zu werden, mit einer neuen Menge Schwefelsäure destillirt werden konnte, welche also das Hydrat: HO, NO_5 war. Millon stellte das Hydrat durch Destillation der concentrirten Säure mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure dar.

Das Salpetersäurehydrat: HO, NO_5 (in 100: Wasser 14,3, Salpetersäure 85,7) ist eine farblose, höchst ätzend saure Flüssigkeit von 1,54 specif. Gewicht bei 20° C. nach Mitscherlich, 1,55 specif. Gewicht bei 15° C. nach Millon, 1,52 specif. Gewicht nach Pelouze. Es wird bei — 40° starr; mit der Hälfte seines Gewichts Wasser verdünnt, gefriert es schon bei — 17° C., aber nach Zugabe von noch ein wenig Wasser, sinkt der Gefrierpunkt wieder unter — 40° C. An der Luft raucht es, indem sein Dampf sich mit dem Wasserdampf der Luft zu einem anderen, wasserreicheren Hydrate verbindet, welches sich, da es weniger flüchtig ist, als Bläschendampf, als Nebel, niederschlägt. Es zieht auch im flüssigen Zustande begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. Sein Siedepunkt liegt bei 86° C.

Im Sonnenlicht wird das Hydrat gelb gefärbt, indem ein Theil der Salpetersäure in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, von welcher letzteren die Färbung herrührt. Nicht selten werden die Stöpsel der Flaschen, in denen man das Salpetersäurehydrat aufbewahrt, durch entweichendes Sauerstoffgas gelüftet, wenn die Flaschen dem Lichte ausgesetzt sind; man muss es daher im Dunkeln aufbewahren.

Leitet man das Hydrat in Dampfgestalt durch ein bis zum anfangenden Glühen erhitztes Porzellanrohr, so zerfällt es grösstentheils in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Wasser, und ist dies Rohr weissglühend, so treten Sauerstoff, Stickstoffgas und Wasserdampf auf. Auch schon bei geringerer Temperaturerhöhung wird es theilweis in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Wasser zerlegt. Es lässt sich daher nicht, ohne Veränderung zu erleiden, destilliren, man erhält stets ein durch

Untersalpetersäure mehr oder weniger gelb gefärbtes Destillat. Aus diesem Grunde treten auch bei der Darstellung der Salpetersäure, gegen das Ende der Destillation, wenn sich die Temperatur erhöht, rothe Dämpfe von Untersalpetersäure auf.

Versucht man dem Salpetersäurehydrat das Wasser zu entziehen, so zerfällt die Säure ebenfalls, wie durch Hitze, in Sauerstoff und Untersalpetersäure; dies geschieht z. B., wenn man es mit wasserfreier Phosphorsäure erwärmt oder mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure stark erhitzt. Deshalb kann das mit Hülfe von Schwefelsäure dargestellte Hydrat sehr leicht etwas Untersalpetersäure enthalten, also gelb gefärbt sein (siehe unten).

In dem Maasse, als das Salpetersäurehydrat mit Wasser verdünnt wird, vermindert sich das specifische Gewicht. Die folgende Tabelle von Ure zeigt den Gehalt an wasserfreier Salpetersäure in der verdünnten Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewichte.

Tabelle
über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Specifisches Gewicht.	Säureprocente.	Specifisches Gewicht.	Säureprocente.	Specifisches Gewicht.	Säureprocente.	Specifisches Gewicht.	Säureprocente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1 111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,9	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,4	1,146	20,7	1,005	0,8

Schrön hat aus dieser Tabelle berechnet, welches specif. Gewicht

die wasserhaltige Salpetersäure besitzt, wenn sie genau 1, 2, 3, 4 u. s. w. Aequivalente Wasser enthält.

Specif. Gew.	Aequivalente Wasser.	In 100		Aequivalent-gewicht.
		Wasser.	Säure.	
1,522	1	14,2	85,8	63
1,486	2	24,9	75,1	72
1,452	3	33,3	66,7	81
1,420	4	39,9	60,1	90
1,390	5	45,5	54,5	99
1,361	6	49,9	50,1	108
1,338	7	54,8	46,2	117
1,315	8	57,1	42,9	126
1,297	9	59,9	40,1	135
1,277	10	62,4	37,6	144
1,260	11	64,6	35,4	153
1,245	12	66,6	33,4	162
1,232	13	68,4	31,6	171
1,219	14	69,9	30,1	180
1,207	15	71,4	28,6	189
1,197	16	72,7	27,3	198

Die Bestimmung des Gehalts einer wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Salpetersäure, auf welche sich die Tabelle über die Concentration der Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten gründet, lässt sich auf folgende Weise bewerkstelligen. Man giebt zu einer gewogenen Menge der Säure, nachdem man dieselbe, wenn sie concentrirt, mit Wasser verdünnt hat, eine ebenfalls gewogene Menge von reinem Bleioxyd, die aber mehr als ausreichend sein muss, um mit der Salpetersäure neutrales salpetersaures Bleioxyd zu bilden, und verdampft zur Trockne. Man wägt dann den Rückstand und zieht von dem Gewichte das Gewicht des angewandten Bleioxyds ab; der Ueberschuss zeigt das Gewicht der wasserfreien Salpetersäure an. Das Bleioxyd bildet nämlich mit Salpetersäure ein wasserfreies Salz. Ein Ueberschuss von Bleioxyd muss genommen werden, um sicher alle Säure zu binden, denn fehlte es an Bleioxyd, so würde sich ein Theil der Säure im freien Zustande verflüchtigen. Angenommen, man habe zu 10 Grammen Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht, nach der Verdünnung mit Wasser, 30 Grammen Bleioxyd gegeben und durch Eindampfen bis zur Trockne 36,01 Grammen Rückstand erhalten, so beträgt die Menge der wasserfreien Salpetersäure in den 10 Grammen der angewandten Säure: 6,01 Grammen (36,01—30), die Menge des Wassers also 3,99 Grammen (10 — 6,01), und es enthält

daher die Säure in 100 Theilen: Salpetersäure 60,1, Wasser 39,9. Auf diese Weise lässt sich der Gehalt an wasserfreier Säure in wasserhaltigen Säuren immer dann finden, wenn das Bleioxydsalz der Säure wasserfrei ist.

Anstatt an Bleioxyd kann man auch die Säure an Baryt binden, welche Base ebenfalls mit Salpetersäure ein wasserfreies Salz giebt, und da der Baryt eine lösliche Base ist, so ist man dabei noch sicherer, dass nicht ein Antheil der Säure sich der Verbindung entzieht. Man wägt eine gewisse Menge der Säure ab, verdünnt sie, wenn es nöthig, das heisst, wenn sie nicht schon sehr verdünnt ist, mit Wasser und giebt hierauf Barytlösung (Barytwasser) bis zur Neutralisation hinzu, oder bis ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist, den man leicht durch Einleiten von Kohlensäuregas beseitigen kann. Die filtrirte klare Lösung von salpetersaurem Baryt hinterlässt, nach dem Verdampfen bis zur Trockne, wasserfreien salpetersauren Baryt (BaO, NO_5), aus dessen Menge man die Menge der darin enthaltenen Säure berechnet. 1 Aeq. desselben enthält nämlich 1 Aeq. Salpetersäure. Man kann auch die Menge des Baryts in der entstandenen Lösung des salpetersauren Baryts durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmen, und aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts das Gewicht des Baryts und aus diesem das Gewicht der Salpetersäure berechnen. 1 Aeq. schwefelsaurer Baryt enthält 1 Aeq. Baryt, und 1 Aeq. Baryt entspricht 1 Aeq. Salpetersäure.

Endlich lässt sich noch die Menge der Salpetersäure in der wasserhaltigen Säure dadurch ermitteln, dass man nach dem sogenannten alkalimetrischen Verfahren (siehe dies) bestimmt, wie viel von der Säure erforderlich ist, eine gewisse Menge von kohlensaurem Natron zu neutralisiren. Eine Säure z. B., von welcher 5 Grm. 4,237 Grm. kohlensaures Natron neutralisiren, enthält 84,74 Proc. wasserfreie Säure und 15,26 Wasser, ist also nahe zu das Hydrat: HO, NO_5, dessen Wassergehalt 14,29 Procent beträgt.

Das Verhalten der wasserhaltigen Salpetersäuren bei der Destillation ist bemerkenswerth. Nur die Säure von 1,42 specif. Gewicht hat einen constanten Siedpunkt und destillirt unverändert. Sowohl der Siedpunkt einer stärkeren als auch der einer schwächeren Säure liegen niedriger und steigen bei der Destillation fortwährend, bis sich die Säure von 1,42 specif. Gewicht in der Retorte befindet, die dann unverändert überdestillirt. Stärkere Säuren und schwächere Säuren verwandeln sich daher beide bei der Destillation in die Säure von 1,42 specif. Gewicht; die ersteren, indem sie noch stärkere Säure, die letzteren, indem sie noch schwächere Säure als Destillat geben. Ein constanter Siedpunkt einer Flüssigkeit zeigt stets an, dass dieselbe kein Gemenge ist, sondern eine bestimmte chemische Verbindung. Die Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht enthält, nach der Tabelle, auf 60 Salpetersäure 40 Wasser, dies entspricht genau 4 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Salpetersäure, und man betrachtet deshalb diese Säure als ein Hydrat von der Formel: $4\,HO, NO_5$ oder $HO, NO_5 +$

3 HO. Das specif. Gewicht des Dampfes dieses Hydrats wurde von Bineau zu 1,243 gefunden und es sind daher 2 Vol. Stickstoffgas, 5 Vol. Sauerstoffgas und 8 Vol. Wasserdampf zu 10 Volumen des Dampfes condensirt.

Nach Dalton, welcher die Verwandlung der stärkeren und schwächeren Säure in die Säure von 1,42 specif. Gewicht, bei der Destillation zuerst beobachtete, liegt der Siedpunkt dieser Säure bei 123° C. Die Untersuchungen von Millon über die Hydrate der Salpetersäure (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 29, S. 349) haben indess gezeigt, dass sehr verschiedene Umstände, wie Form und Beschaffenheit der Retorte, Menge der Säure, Einfluss ausüben auf die Höhe des Siedpunktes. Millon fand den Siedpunkt bei 125 bis 128° C. liegend; Smith (Pharmaceut. Centralblatt. 1848. S. 203) bei 121° C. Selbst die Concentration der Säure scheint durch verschiedene Umstände bei der Destillation geändert zu werden; so konnte Millon eine verdünnte Säure durch Destillation nur auf das specif. Gewicht 1,405, bei 20° C. bringen und auch dann nur, wenn das Entweichen von wässeriger Säure, durch Einlegen von Platindraht in die Retorte erleichtert wurde. Diese Säure betrachtet Millon daher ebenfalls als ein besonderes Hydrat, nämlich als $NO_5 + 4^1/_2$ HO, das ist 2 NO_5 + 9 HO*). Bei der Destillation sehr grosser Mengen concentrirter Säure ging bei 125° C. eine geringe Menge (von 1 Kilogramm nur 60 Grammen) einer Säure von 1,484 specif. Gewicht über, welche das Hydrat NO_5 + 2 HO repräsentirt. Auch Graham erwähnt dies Hydrat, ohne indess anzugeben, auf welche Weise (ausser durch directe Mischung) es erhalten werden könne. Berücksichtigt man den Umstand, dass bei der Destillation der starken Salpetersäure, wie bei der Destillation des ersten Hydrats: NO_5 + HO stets mehr oder weniger Untersalpetersäure durch Zersetzung entsteht, wodurch der Siedpunkt mehr oder weniger herabgebracht wird, so kann es nicht auffallen, dass die Angaben über den Siedpunkt der wasserhaltigen Salpetersäure nicht übereinstimmen können. Mitscherlich glaubte früher, dass das Hydrat NO_5 + 5 HO, von 1,38 specif. Gewicht, in welchem Wasser und Salpetersäure gleiche Mengen von Sauerstoff enthalten, die constanteste Verbindung sei.

Die Eigenschaften der sehr concentrirten Salpetersäuren sind um so mehr die des ersten Hydrats, je mehr sie sich diesem, in Rücksicht auf den Wassergehalt nähern. Sie lassen sich nicht ohne theilweise Zersetzung

---

*) Wenn in den Mittheilungen von Smith's Versuchen, im pharmaceutischen Centralblatt, nicht ein Druckfehler stattfindet, nämlich die Zahl 1,412 statt 1,421 steht, so kam Smith zu demselben Resultate. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Zahl 1,412 irrthümlich für 1,421 steht, denn Smith hebt ausdrücklich hervor, dass die verdünnte Säure bei der Destillation ebenfalls das Hydrat NO_5 + 4 HO liefere. Wackenroder erhielt bei der Rectification der verdünnten Säure auch nur eine Säure von höchstens 1,412 specif. Gewicht.

destilliren, geben also stets ein von Untersalpetersäure mehr oder weniger gelb gefärbtes Destillat, und sie werden auch durch Licht zerlegt, das ist gefärbt. Selbst die Säure mit 4 Aeq. Wasser, also die Säure von 1,42 specif. Gewicht, zersetzt sich noch etwas bei der Destillation, obgleich diese schon in offenen Gefässen verdampft werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden (Wackenroder).

Wenn der Salpeter anstatt durch 2 Aeq. Schwefelsäure durch 1 Aeq. dieser Säure zerlegt wird, so geht, wie oben Seite 143 erläutert, nur die Hälfte der Salpetersäure desselben als Hydrat über, die andere Hälfte wird in der zweiten Periode des Processes bei so hoher Temperatur abgeschieden, dass sie in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt. Wechselt man nicht die Vorlage, so werden die dunkelbraunrothen Dämpfe der Untersalpetersäure von dem Hydrate absorbirt und es entsteht eine tief gelbrothe Säure, welche den Namen rothe rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) führt und welche für manche Zwecke, weil sie kräftiger als das Hydrat wirkt, Anwendung findet. Die Darstellung dieser Säure hat keine Schwierigkeiten; man operirt im Allgemeinen wie bei der Darstellung des Hydrats (Seite 144). So lange das Hydrat übergeht, erhält sich die Temperatur auf ohngefähr 123° C., dann muss man die Temperatur steigern und für gute Abkühlung der Vorlage Sorge tragen. Der Rückstand in der Retorte, nach Beendigung der Destillation, ist neutrales schwefelsaures Kali, welches nicht schmilzt, daher bis zum völligen Erkalten in der Retorte bleiben kann.

Wenn man, anstatt des Kalisalpeters den Natronsalpeter (Chilesalpeter) mit 1 Aeq. Schwefelsäure zerlegt, so ist zur vollständigen Zersetzung desselben keine so hohe Temperatur erforderlich, weil das Natron nicht so grosse Neigung hat, mit Schwefelsäure zweifach-saures Salz zu bilden, wie das Kali; man erhält zwar auch eine gefärbte Salpetersäure, aber eine bei weitem weniger gefärbte (O). Der Rückstand, in heissem Wasser aufgelöst, giebt beim Erkalten Glaubersalz (krystallisirtes schwefelsaures Natron).

Die rothe rauchende Salpetersäure kann auch dadurch bereitet werden, dass man zur Zerlegung des Salpeters, anstatt der englischen Schwefelsäure, das rauchende Vitriolöl anwendet, und zwar am besten 2 Aeq. desselben auf 1 Aeq. Salpeter. Das Vitriolöl enthält nicht Wasser genug, um mit der Salpetersäure des Salpeters das Salpetersäurehydrat: HO, NO_5 und ausserdem zweifach-schwefelsaures Kali: $KaO, SO_3 + HO, SO_3$ zu bilden, und da die Salpetersäure, bei der Temperatur der Zersetzung, ohne Wasser oder eine andere Base nicht bestehen kann, so zerfällt die abgeschiedene Säure zum Theil in Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Die rothe rauchende Salpetersäure hat ein specif. Gewicht von ohngefähr 1,5. Sie giebt schon bei gelindem Erwärmen braunrothe Dämpfe von Untersalpetersäure aus und der grösste Theil der Untersalpetersäure lässt sich auf diese Weise daraus entfernen, so dass farblose Salpetersäure zurückbleibt. Am leichtesten gelingt diese Entfernung natürlich bei der

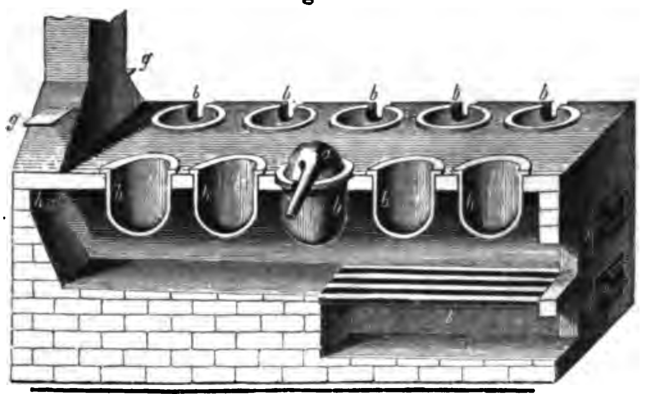
wenig gefärbten Säure, wie sie z. B. aus Natronsalpeter erhalten wird. Leitet man durch die Säure bei erhöhter Temperatur (etwa 77° C.) trockene Luft mit Hülfe eines Aspirators, so wird die Untersalpetersäure durch den Sauerstoff der Luft in Salpetersäure verwandelt und es entsteht farbloses Hydrat (Smith a. a. O.). Setzt man zu der Säure nach und nach Wasser, so färbt sie sich, unter Entwickelung rother Dämpfe, erst grün, dann blau und zuletzt wird sie in farblose, verdünnte Salpetersäure verwandelt. Um diese Farbenveränderung verstehen zu können, muss man sich erinnern (S. 142), dass die Untersalpetersäure durch eine geringe Menge von Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure verwandelt wird (2 NO_4 und HO können geben: HO, NO_5 und NO_3); und dass die salpetrige Säure eine blaue Flüssigkeit ist, welche durch mehr Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas zerlegt wird (3 NO_3 können geben: NO_5 und 2 NO_2). So lange sich daher, nach Zusatz von Wasser zu der rothen rauchenden Säure, neben der entstandenen salpetrigen Säure noch Untersalpetersäure, welche gelb gefärbt ist, in der Flüssigkeit befindet, muss die Farbe derselben grün sein; ist dann alle Untersalpetersäure in salpetrige Säure zerlegt, so hat die Flüssigkeit eine blaue Farbe und ist endlich, durch mehr Wasser, auch die salpetrige Säure zersetzt, so muss die Flüssigkeit farblos werden, weil sie dann nur aus wasserhaltiger Salpetersäure besteht. Die rothen salpetrigen Dämpfe rühren davon her, dass das entweichende Stickstoffoxydgas mit dem Sauerstoff der Luft Untersalpetersäure bildet.

Die geringen Mengen von Untersalpetersäure, welche sich sehr gewöhnlich in der Salpetersäure befinden, in Folge davon, dass bei der Darstellung immer ein kleiner Theil der Säure Zersetzung erleidet, und von denen der eigenthümliche Geruch, der sogenannte salpetrige Geruch und die gelbliche Farbe herrühren, lassen sich, je nach der Concentration, auf verschiedene Weise entfernen, wenn dies durchaus erforderlich. Für schwache Säuren genügt schon ein mässiges anhaltendes Erhitzen. Stärkere Säuren aber, unter 1,48 specif. Gewicht, können durch Destillation über chromsaures Kali oder ähnliche oxydirende Substanzen, z. B. Braunstein, davon befreit werden. Die concentrirtesten Säuren, wie auch das Hydrat: HO, NO_5 muss man, nach Millon, erhitzen, während ein Strom Kohlensäuregas hindurchgeleitet wird, welcher die Untersalpetersäure wegführt. Nach den Erfahrungen von Smith (siehe oben) würde es noch zweckmässiger sein, atmosphärische Luft anstatt Kohlensäure anzuwenden. Pelouze giebt an, dass in sehr concentrirten Säuren ein Zusatz von Bleisuperoxyd die Untersalpetersäure völlig beseitige, dass sich keine Spur Bleisalz auflöse, also eine Destillation der Säure überflüssig sei.

Die Salpetersäure des Handels, welche die Namen rohe Salpetersäure und Scheidewasser führt, wird in den chemischen Fabriken destillirt, entweder aus gläsernen Retorten, wie in den Laboratorien, oder aber aus gusseisernen Cylindern. Die Retorten sind sehr gross und nicht

tubulirt, sie werden, wie es oben Seite 142 beschrieben, mit dem Salpeter und der Schwefelsäure beschickt und in Capellen in ein Sandbad eingelegt. Gewöhnlich befinden sich mehre Capellen in einer Reihe neben einander, die dann gemeinschaftlich durch das Flammenfeuer einer einzigen Feuerung geheizt werden können. Fig. 84 zeigt einen Capellen-


Fig. 84.



ofen dieser Art für zwei Reihen von Capellen. Man nennt einen solchen Ofen einen G a l e e r e n o f e n, weil die Hälse der Retorten wie die Ruder einer Galeere zu beiden Seiten hervorragen. In neuerer Zeit zieht man es indess häufig vor, jeder Capelle eine besondere Feuerung zu geben. Die Vorlagen werden sehr geräumig genommen, damit sie der Luft eine grosse Fläche darbieten, und man nicht nöthig hat, durch Wasser abzukühlen. Da der gewöhnliche Salpeter, welcher angewandt wird, stets Chloride enthält, so geht anfangs eine sehr unreine Säure in rothen Dämpfen über; man vertauscht deshalb, wenn sich die rothen Dämpfe vermindern, die zuerst angelegte Vorlage gegen eine andere. In dieser befinden sich 40 Procent vom Gewichte des Salpeters Wasser, so dass darin eine Säure von ohngefähr 1,38 bis 1,4 specif. Gewicht entsteht, die sogenannte concentrirte Salpetersäure des Handels, das doppelte Scheidewasser. Die Destillation ist beendet, wenn in Folge der Temperaturerhöhung wieder rothe Dämpfe auftreten; die Retorten werden nach dem Erkalten zerschlagen, um den Salzkuchen daraus zu erhalten.

Wenn man Natronsalpeter anstatt des Kalisalpeters zur Bereitung der rohen Salpetersäure des Handels anwenden will, so wird 1 Aeq. Schwefelsäure zur Zersetzung genügen, da derselbe bei der Destillation mit 1 Aeq. Schwefelsäure eine nicht sehr gefärbte Säure liefert (siehe oben), welche durch das vorgeschlagene Wasser völlig farblos werden wird. Der Rückstand in den Retorten giebt, durch Auflösen und Krystallisation das leicht zu verwerthende Glaubersalz. Da nun der Natronsalpeter in gleichem Gewichte mehr Salpetersäure enthält als der Kalisalpeter, weil das Aequivalent des Natrons kleiner ist als das des Kalis ($4^1/_2$ Natronsalpeter

entsprechen 5 Kalisalpeter), und da er gewöhnlich niedriger im Preise steht als der Kalisalpeter, so erscheint er auf den ersten Blick als das geeignetste Material für die fabrikmässige Gewinnung der Salpetersäure. Aber der Natronsalpeter des Handels ist oft so feucht und so unrein, dass er doch nicht immer mit Vortheil verarbeitet werden kann (S. 147).

Die Darstellung der rohen Salpetersäure aus gusseisernen Cylindern wird durch Fig. 85 anschaulich gemacht. Die Cylinder sind an beiden Seiten offen, ruhen mit den Enden auf dem Mauerwerke des Ofens und können durch gut passende, mit Thonbrei zu verschmierende, gusseiserne Scheiben geschlossen werden. In der vorderen Scheibe befindet sich ein Ansatz, um das Rohr zum Ableiten der Salpetersäuredämpfe aufzunehmen. Diese gehen in eine Reihe von grossen dreihalsigen Flaschen aus Steinzeug, die zur Abkühlung in Wasser stehen können. Die hintere Scheibe, welche nach dem Einschütten des Salpeters in die Cylinder eingesetzt wird, enthält eine Oeffnung, durch welche man, mittelst eines gebogenen Trichters von Blei, die Schwefelsäure eingiesst. Sie wird während der Destillation mit einem Stöpsel aus gebranntem Thon verschlossen und mit Thonbrei verschmiert. Wie es die Figur 86 zeigt, liegen je zwei Cylinder über einer Feuerung und drei solcher Paare in einem Ofen. Man destillirt vorsichtig, bis Nichts mehr übergeht, was man an der Farbe der Dämpfe in den gläsernen Leitungsröhren erkennt. Die ersten Flaschen enthalten die stärkste, aber auch die unreinste Säure, die entfernteren die reinere, aber schwächere Säure. Man stellt die Flaschen nicht leer vor, sondern man bringt in die den Cylindern zunächst kommenden die sehr schwache Säure aus den entferntesten Flaschen von einer früheren Destillation und in die entfernteren reines Wasser, um die Dämpfe vollständig zu verdichten.

Fig. 85.

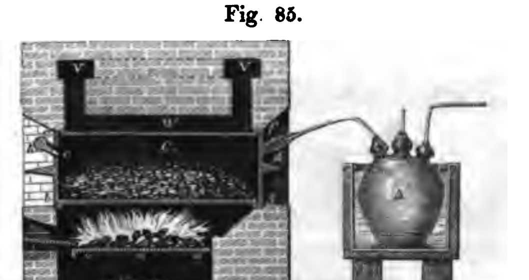
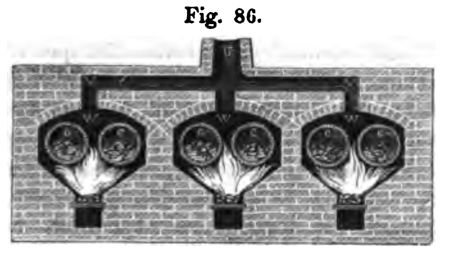


Fig. 86.



Früher, als der Preis der Schwefelsäure noch sehr hoch war, zerlegte man den Salpeter behufs der Gewinnung der Salpetersäure durch calcinirten Eisenvitriol oder durch Thon. Wird calcinirter Eisenvitriol,

welcher aus schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul besteht, mit Salpeter gemengt erhitzt, so entstehen schwefelsaures Kali und salpetersaures Eisenoxyd, indem die Salpetersäure Sauerstoff an das Eisenoxydul abgiebt. Das salpetersaure Eisenoxyd entlässt dann, in höherer Temperatur, die Salpetersäure, jedoch zum grossen Theil zerlegt in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Gelangt nun die Untersalpetersäure in die Flaschen, so wird sie darin, durch das Wasser, in Salpetersäure verwandelt, und da das auftretende Stickstoffoxydgas Sauerstoffgas vorfindet, so entsteht auch aus diesem Salpetersäure (Seite 154). Der Rückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Eisenoxyd. — Die Zerlegung des Salpeters durch Thon (kieselsaure Thonerde und freie Kieselsäure) erfolgt nur in sehr hoher Temperatur, bei Glühhitze, durch das Vereinigungsstreben der Kieselsäure zum Kali; die Salpetersäure wird daher dabei ebenfalls zersetzt, und erst durch das Wasser in den Vorlage-Flaschen bildet sich wieder Salpetersäure. Der Rückstand kann bei der Alaunfabrikation Anwendung erleiden.

Die rohe Salpetersäure des Handels, das doppelte Scheidewasser hat, wie schon oben gesagt, ohngefähr das specif. Gewicht 1,38 bis 1,4. Sie ist niemals völlig rein, sondern enthält stets grössere oder geringere Mengen von Chlor und Schwefelsäure; nicht selten auch Salze, welche durch Ueberspritzen bei der Destillation hineingekommen sind und, wenn sie aus Chilesalpeter gewonnen ist, auch wohl Jod und Jodsäure. Für viele Verwendungen, namentlich in der Technik, schaden diese Verunreinigungen nicht, die Säure kann daher ohne Weiteres benutzt werden.

Es ist oben Seite 144 hervorgehoben worden, dass die reine Salpetersäure, welche durch Destillation des Salpeters mit 2 Aeq. Schwefelsäure resultirt, die sogenannte sehr concentrirte Säure von ohngefähr 1,5 specif. Gewicht, vor der Verwendung meistens noch mit Wasser verdünnt werden müsse. Man gebraucht weit häufiger Säuren von 1,4, 1,3 und 1,2 specif. Gewicht, also verdünntere Säuren als die concentrirtesten Säuren. Die Säure von 1,2 specif. Gewicht ist die sogenannte officinelle Säure, welche bei der Bereitung der pharmaceutischen Präparate Anwendung findet und welche auch in den Laboratorien der Chemiker am häufigsten in Anwendung kommt.

Die Verdünnung der concentrirten Säure bis zu dem gewünschten Grade lässt sich mit Hülfe der Seite 149 mitgetheilten Tabelle über den Gehalt der Säure bei den verschiedenen specif. Gewichten leicht bewerkstelligen. Die Mengen der concentrirten und der verdünnten Säure sind nämlich, wie leicht ersichtlich, umgekehrt proportional ihrer Concentration. Dividirt man daher den Procentgehalt der concentrirten Säure durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten Säure, so zeigt der Quotient die Menge der verdünnten Säure an, welche aus 1 Theil concentrirter entsteht. Man habe z. B. Säure von 1,48 specif. Gewicht (73,6 Proc. Säuregehalt) und wolle dieselbe durch Zusatz von Wasser in Säure von 1,2 specif. Gewicht (27,6 Proc. Säuregehalt) verwandeln, so

giebt ein Theil von jener Säure 2,66 Theile von dieser Säure $\left(\frac{73,6}{27,6} = 2,66\right)$, und man muss daher 1 Pfund jener Säure mit $1^2/_3$ Pfund Wasser vermischen. Ist ein bestimmtes Gewicht der stärkeren Säure zu verdünnen, so multiplicirt man das Gewicht mit den Procenten und dividirt das Product durch den Procentgehalt der verdünnten Säure; der Quotient zeigt dann das Gewicht der verdünnten Säure an. Sollen z. B. 6 Unzen Säure von 1,48 specif. Gewicht in Säure von 1,2 specif. Gewicht verwandelt werden, so sind 10 Unzen Wasser zuzusetzen; denn $\frac{6 \times 73,6}{27,6} = 16$. Soll umgekehrt ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus concentrirter Säure dargestellt werden, so erfährt man das Gewicht der letzteren, wenn man das Gewicht der verdünnten Säure mit ihrem Procentgehalte multiplicirt und das Product durch den Procentgehalt der stärkeren Säure dividirt. Z. B. es sollen 16 Unzen Säure von 1,2 specif. Gewicht aus Säure von 1,48 specif. Gewicht gemischt werden, so sind dazu 6 Unzen dieser Säure erforderlich, da $\frac{16 \times 27,6}{73,6} = 6$. Es wurde oben angeführt, dass 5 Pfund Salpeter bei der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure etwas mehr als 3 Pfund der sehr concentrirten Salpetersäure liefern. Verdünnt man diese Säure mit 2 Pfund Wasser oder schlägt man in die Vorlage 2 Pfund Wasser vor, so erhält man 5 Pfund Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht, die als concentrirte Säure meistens hinreichend stark ist, verdünnt man aber bis zu 9 Pfund, so entsteht die officinelle Säure von 1,2 specif. Gewicht.

Es leuchtet ein, dass bei der Darstellung sogleich verdünnte Salpetersäure resultirt, wenn man die Schwefelsäure nicht concentrirt, sondern verdünnt anwendet. Im Allgemeinen kann indess einer solchen Verdünnung nicht das Wort geredet werden, weil die höchst concentrirte Salpetersäure einen niederern Siedpunkt hat, als eine verdünntere und weil der grosse Gehalt des Wasserdampfs an latenter Wärme die Condensation und Abkühlung erschwert. Wackenroder empfiehlt als eine Mischung, welche bei der Destillation völlig flüssig wird und sich sehr gut destilliren lässt, $8^1/_2$ Salpeter, $8^2/_{10}$ Schwefelsäure und $3^3/_4$ Wasser (Verhältniss: 1 Aeq. : 2 Aeq. : $2^1/_2$ Aeq.). Es wird 1 Theil Wasser vorgeschlagen und, wenn der Salpeter nicht völlig frei von Chloriden, die Vorlage gegen eine andere mit 2 Th. Wasser vertauscht, wenn die anfangs auftretenden gelben Dämpfe verschwunden sind. Man erhält bei der Destillation bis zur Trockne 2,2 Thle. unreine Säure und 10 Thle. reine Säure von 1,27 specif. Gewicht (Archiv der Pharmacie, Bd. 41, S. 159). Es ist oben Seite 148 bemerkt worden, dass bei der Bereitung der Salpetersäure aus Natronsalpeter und 2 Aeq. concentrirter Schwefelsäure, die Masse sehr schäume und leicht übersteige. Nach Wittstein rührt dieser Uebelstand davon her, dass das zweifach-schwefelsaure Natron nicht, wie das Kalisalz, 1 Aeq. Wasser, sondern 3 Aeq. Wasser bindet, und

lässt sich derselbe beseitigen, wenn man die Schwefelsäure mit $^1/_4$ Wasser verdünnt anwendet. Er empfiehlt $10^1/_2$ Thle. Natronsalpeter, 12 Thle. Schwefelsäure, 3 Thle. Wasser und es resultiren dann 11 Thle. einer Säure von 1,38 specif. Gewicht.

Sehr vortheilhaft lässt sich die reine Salpetersäure, deren specif. Gewicht geringer ist, als das der rohen Salpetersäure des Handels, aus dieser bereiten und im Allgemeinen wird diese Bereitungsweise am meisten zu empfehlen sein. Rectificirt man grössere Mengen dieser Säure, unter Zusatz von etwas Salpeter, um die vorhandene freie Schwefelsäure zu binden, so geht anfangs bei lange angehaltener gelinder Wärme unreine, chlorhaltige Säure über, und alsdann destillirt reine Säure. Es ist am besten, die Vorlage zum ersten Male gegen eine andere zu vertauschen, wenn die salpetrigen und chlorhaltigen Dämpfe völlig verschwunden sind, und dann zum zweiten Male, wenn die Destillation wieder einige Zeit gedauert hat und Silberlösung in einer Probe der übergehenden Säure keine Trübung von Chlorsilber mehr hervorbringt. Die Destillation wird fortgesetzt, bis nur noch eine geringe Menge Säure sich in der Retorte befindet.

Von Anfang an wird eine völlig reine Säure bei der Rectification der rohen Säure erhalten, wenn man aus dieser vorher das Chlor durch Silberlösung ausfällt. Es kann dazu eine Lösung von reinem salpetersaurem Silberoxyd oder eine Lösung von kupferhaltigem Silber (von Münzen) in Salpetersäure genommen werden. Man giebt zu der Säure so lange von der Silberlösung, als noch eine Ausscheidung von Chlorsilber stattfindet und fügt dann noch einen Ueberschuss davon hinzu. Wackenroder empfiehlt, das Chlorsilber sich völlig ablagern zu lassen, die Säure nach einigen Tagen davon abzugiessen und zu rectificiren, und nach Mohr ist dies durchaus nothwendig, weil, nach ihm, das Chlorsilber, wenn es mit in die Retorte kommt, durch die siedende Salpetersäure theilweise zersetzt wird, und also wieder chlorhaltige Säure resultire. Nach Wittstein ist dies aber nicht der Fall, wenn die Einwirkung von Licht auf das Chlorsilber vermieden wird, und er empfiehlt daher, die mit der Silberlösung gemischte Salpetersäure sogleich mit dem Chlorsilber in die Retorte zu bringen und zu rectificiren (Mohr, Commentar zur Preussischen Pharmacopoe; Wittstein, Pharmaceutisches Centralblatt. 1848. S. 734).

Das Vorhandensein von Salzen in der Säure scheint das Sieden zu erleichtern und regelmässiger zu machen, deshalb lässt sich, nach Wackenroder, die mit einem grossen Ueberschuss an unreiner Silberlösung versetzte Säure besonders gut destilliren. Ein Zusatz von Salpeter oder salpetersaurem Natron würde vielleicht dieselben Dienste leisten. Verdünnt man die Säure vor der Rectification bis zu ohngefähr 1,24 specif. Gewicht — die rohe Säure von 1,38 specif. Gewicht etwa mit $^2/_5$ ihres Gewichts Wasser —, so findet bei der Destillation gar kein Aufstossen statt. Für die gewöhnliche Benutzung in den Laboratorien ist diese Säure noch mehr als ausreichend stark.

Die gehörige Abkühlung der Vorlage bei der Rectification der rohen Säure erfordert, aus oben angegebenem Grunde, einen ziemlich starken Wasserstrahl, aber bei Anwendung eines solchen und bei vorsichtigem Heizen der Capelle entgeht selten ein Theil der Dämpfe der Verdichtung. Man muss indess zugeben, dass bei der Destillation von Flüssigkeiten, deren Dämpfe eine bedeutende Menge latenter Wärme enthalten, eine geräumige Vorlage nicht der passendste Apparat ist für die Verdichtung, weil sich die Dämpfe mit Luft mengen und Nebel bilden, die sich der Verdichtung gern entziehen. Die Verdichtung erfolgt viel leichter, wenn man zwischen die Retorte und Vorlage eine weite Glasröhre anbringt und diese durch auffliessendes Wasser kalt erhält. Man umwickelt für diesen Zweck die Röhre mit einem Tuchbande (Egge) und steckt unten eine Pappscheibe vor, welche das Wasser von dem Auffanggefässe, wozu dann eine gewöhnliche Flasche dienen kann, ableitet. Zur Verbindung des weiten Halses der Retorte mit der engeren Kühlröhre steckt man auf letztere einen sogenannten Vorstoss, als welcher recht wohl eine Arzneiflasche mit abgesprengtem Boden genommen werden kann (Mohr a. a. O.). Bei der Anwendung eines solchen Vorstosses wird sich auch der bekannte Göttling'sche Kühlapparat benutzen lassen (siehe im ersten Theile).

Die Salpetersäure wirkt ausserordentlich ätzend und ist eine äusserst kräftige Säure. Sie tritt einen Theil ihres Sauerstoffs ungemein leicht an oxydirbare Körper ab, was sie zur Oxydation auf nassem Wege sehr geeignet macht. Meistens sind es drei Aequivalente Sauerstoff, welche sie an die oxydirbaren Körper abgiebt, sie wird dabei also zu NO_2, zu Stickstoffoxydgas desoxydirt, und da dies Gas an der Luft rothe Dämpfe bildet, so ist das Auftreten dieser Dämpfe das gewöhnliche Zeichen, dass eine Oxydation durch Salpetersäure stattfindet. Bei Benutzung der Säure als Oxydationsmittel ist zu beachten, dass die Säure von über 1,42 specif. Gewicht beim Erhitzen stärkere Säuren ausgiebt, also schwächer wird, dass man also bei Anwendung einer solchen concentrirten Säure zu starkes Erhitzen zu vermeiden hat.

Mit Ausnahme von Gold und Platin werden fast alle anderen Metalle durch Salpetersäure oxydirt, und die bei der Oxydation entstehenden Oxyde, wenn sie basische sind, nur Zinnoxyd und Antimonoxyd ausgenommen, zu Salpetersäure-Salzen aufgelöst. Im Allgemeinen wirkt die Säure um so kräftiger auf die Metalle ein, je concentrirter dieselbe ist, aber nicht immer ist dies der Fall. So werden Kupfer, Quecksilber und Zink mit ausserordentlicher Heftigkeit von der concentrirten Säure aufgelöst, während Blei und Silber von einer solchen Säure nicht, von einer verdünnten Säure aber sehr leicht gelöst werden. Die Ursache ist hier, dass die Salpetersäure-Salze der Oxyde jener Metalle selbst in concentrirter Salpetersäure sehr leicht löslich sind, während die Salpetersäure-Salze der Oxyde dieser Metalle von concentrirter Salpetersäure nicht gelöst wer-

den, wohl aber von dem Wasser einer verdünnten Säure. Uebergiesst man z. B. Blei mit concentrirter Salpetersäure, so entsteht augenblicklich auf dem Metalle eine dünne, fest aufsitzende Schicht von salpetersaurem Bleioxyd, welche die fernere Wechselwirkung zwischen Säure und Metall hindert. Ein Zusatz von Wasser, welches die Schicht des Salzes auflöst, bringt Säure und Metall wieder in Berührung mit einander und es erfolgt vollständige Oxydation und Auflösung. Man muss berücksichtigen, dass, wenn ein Metall von einer Säure gelöst wird, wie man sagt, nicht die Säure das eigentliche Auflösungsmittel ist, sondern dass die Säure nur in Wasser lösliche Verbindungen (lösliche Salze) erzeugt, welche sich in dem Wasser lösen, das bei der Säure vorhanden ist. Die Säure muss daher stets mit so viel Wasser verdünnt sein, als zur Auflösung des entstehenden Salzes erfordert wird. In manchen Fällen lässt sich indess die weniger kräftige Wirkung einer concentrirteren Säure nicht auf diese Ursache zurückführen, so kann z. B. nicht genau erklärt werden, weshalb die sehr concentrirte Salpetersäure auf Zinn und Eisen nicht so energisch wirkt, als es eine, ein wenig verdünnte Säure thut.

Aber nicht allein Metalle, auch andere Körper werden durch die Salpetersäure mit Leichtigkeit oxydirt. Schwefel verwandelt sich durch Erwärmen mit der concentrirten Säure in Schwefelsäure, Jod in Jodsäure, Phosphor in Phosphorsäure. Die Oxydation des Phosphors durch concentrirte Säure ist so energisch, dass Entzündung und Explosion stattfinden kann; man darf daher concentrirte Säure zu dieser Oxydation nicht nehmen, sondern muss eine schwächere Säure, am besten eine Säure von 1,2 specif. Gewicht anwenden. Giesst man concentrirte Salpetersäure auf rothglühende Kohlen, so bewirkt sie eine glänzende Verbrennung derselben (siehe auch Seite 39).

Die niederen Oxydationsstufen der Elemente werden durch die Salpetersäure ganz gewöhnlich in höhere umgewandelt. Schweflige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure u. s. w. werden zu Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure; Eisenoxydul, Zinnoxydul zu Eisenoxyd und Zinnoxyd.

Die meisten Pflanzenstoffe und Thierstoffe werden durch die Salpetersäure zersetzt. Die Zersetzungsproducte sind immer sauerstoffreiche Verbindungen, wie Oxalsäure, selbst Kohlensäure. Haut, Nägel, Federn, Wolle werden durch Salpetersäure gelb gefärbt — es entsteht ein gelber Körper — und diese Färbung ist äusserst ächt. Wer im Laboratorium mit Salpetersäure arbeitet, dessen Hände zeigen fast immer eine gelbe Färbung und jeder Tropfen der Säure, welcher auf wollene Kleidungsstücke spritzt, bringt einen unvertilgbaren gelben Fleck hervor. Die gelben Muster auf wollenen Tischdecken werden durch Salpetersäure erzeugt. Man färbt die Decken erst einförmig blau (mit Indigo), oder grün, und druckt dann mittelst hölzerner Formen verdünnte Salpetersäure auf, die man durch Kleister verdickt hat. Erhitzt man dann die Decken in feuchtem Zustande, indem man sie bügelt oder über heisse

Walzen gehen lässt, so zerstört die Salpetersäure den Farbestoff und färbt zugleich die Wolle gelb.

Es ist oben angegeben worden, dass die Salpetersäure, wenn sie oxydirend wirkt, meistens 3 Aequiv. ihres Sauerstoffs abgiebt, und dass sich daher dabei meistens Stickstoffoxydgas (NO_2) entwickelt, aber es ist dies nicht immer der Fall. Palladium und Silber lösen sich in der Kälte in Salpetersäure unter Bildung von salpetriger Säure (NO_3), welche in der Flüssigkeit bleibt, es findet daher keine Gasentwickelung statt. Im Allgemeinen wird bei niederer Temperatur von der Salpetersäure nicht soviel Sauerstoff abgegeben, als bei höherer.

Eigenthümlich wirken unter Umständen diejenigen Metalle auf die Salpetersäure, welche sich in anderen verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwickelung auflösen, wie z. B. das Zink. Bringt man Zink oder Eisen in kalte, mässig starke Salpetersäure, so geben sowohl die Salpetersäure als auch das Wasser Sauerstoff zur Oxydation des Metalles ab, und zwar in solchem Verhältnisse, dass der Wasserstoff aus dem zersetzten Wasser mit dem Stickstoff der zersetzten Salpetersäure Ammoniak erzeugen kann, welches sich mit einem Theil der Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak vereinigt, das in der Flüssigkeit bleibt (3 HO und NO_5 geben H_3N und 8 O). Aus sehr verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure von 1,2 specif. Gewicht und 2 Theile Wasser) entwickelt Zink Stickstoffoxydulgas (NO), wahrscheinlich in Folge der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Stickstoffoxyd (NO_2 und H geben: NO und HO).

Schon lange wusste man, dass eine gefärbte Salpetersäure, welche salpetrige Säure oder Untersalpetersäure enthält, weit kräftiger oxydirend wirke, als vollkommen reine Säure. Millon (a. a. O. S. 356) hat nun gefunden, dass sehr verdünnte, völlig reine Salpetersäure in der Kälte meist gar nicht auf die Metalle wirkt, dass aber das Vorhandensein einer höchst geringen Menge von salpetriger Säure und das Hineinleiten von Stickstoffoxydgas (welches Veranlassung zur Bildung von salpetriger Säure giebt) sofort die Einwirkung herbeiführen. Es ist daher, nach Millon, die salpetrige Säure, welche unter den für die Löslichkeit passenden Bedingungen die Oxydation der Metalle hervorbringt. Die salpetrige Säure, welche in der Salpetersäure enthalten ist, bildet z. B. salpetrigsaures Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd; diese Salze werden, so wie sie entstanden sind, von der Salpetersäure zersetzt, es wird salpetrige Säure und durch deren Einwirkung auf die Metalle Stickstoffoxydgas frei, welches wieder mit der Salpetersäure salpetrige Säure giebt u. s. f.

Auf gewisse organische Körper z. B. auf Holzfaser (Papier, Baumwolle) und Stärkemehl übt die concentrirteste Salpetersäure eine höchst interessante Wirkung aus. Sie verbindet sich entweder mit den Körpern oder ein Aequivalent Sauerstoff aus je einem Aequivalent der Säure oxydirt ein Aequivalent Wasserstoff derselben zu Wasser und es tritt die Verbindung: NO_4, an die Stelle dieses Wasserstoff (Nitroverbindungen).

Alle diese so entstehenden Verbindungen enthalten die brennbaren Elemente, Kohlenstoff und Wasserstoff, neben dem zum Verbrennen nöthigen Sauerstoff, sie können also ohne Zutritt der Luft verbrennen, und da sie bei der Verbrennung ein bedeutendes Volumen gasförmiger Verbrennungsproducte liefern, so haben sie die treibende Kraft des Schiesspulvers. Die bekannteste Verbindung dieser Art ist die Schiessbaumwolle, welche man erhält, wenn man Baumwolle in höchst concentrirte Salpetersäure, die man durch Destillation aus 100 Theilen Salpeter und 60 Theilen des stärksten Vitriolöls gewinnt, oder, was bequemer, in ein Gemenge aus gleichen Maassen höchst concentrirter Salpetersäure und englischer Schwefelsäure einige Minuten lang einweicht, dann sorgfältig auswäscht und vorsichtig trocknet. Taucht man Papier in diese Säure oder Säuremischung, so erscheint es nach dem Abspühlen und Trocknen etwas aufgeschwollen, pergamentartig und höchst entzündlich (Pelouze).

Ausser zu den im Vorstehenden mitgetheilten Zwecken erleidet die Salpetersäure noch manche andere Verwendung. Man gebraucht sie in den Krankenzimmern der Hospitäler, aus denen die Kranken nicht entfernt werden können, zu Räucherungen, um Ansteckungsstoffe zu zerstören, weil der Salpetersäuredampf viel weniger nachtheilig auf die Respirationswerkzeuge wirkt als das Chlorgas. Behufs solcher Räucherungen wird pulverisirter Salpeter in einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und das Gemisch erwärmt. Sie ist das vorzüglichste Auflösungsmittel für die Metalle und deren Oxyde. Die Kupferstecher benutzen eine verdünnte Salpetersäure zum Aetzen der Kupferplatten, und eben so wird sie zum Aetzen in Stahl und Stein angewandt. Waaren von Bronce und Messing werden durch verdünnte Salpetersäure von dem Oxyde befreit. In der Färbekunst dient sie zur Darstellung der salpetersauren Eisenbeize. Für manche Anwendung in den Gewerben kann man anstatt der reinen Salpetersäure ein Gemisch von mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure und pulverisirtem Salpeter anwenden.

Die Salpetersäure-Salze bilden eine sehr wichtige Classe von Salzen, welche, mit brennbaren Körpern erhitzt, eine heftige Verbrennung derselben (eine Verpuffung) bewirken, indem die Salpetersäure ihren Sauerstoff abgiebt. In den neutralen Salzen beträgt der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem Sauerstoff der Base. Saure Salze sind nicht gekannt, was bemerkenswerth, wohl aber basische. Die neutralen Salze sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, deshalb wird gerade die Salpetersäure so allgemein als Auflösungsmittel für Metalle, Oxyde und dergleichen benutzt. Die Salze von Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Strontian, Bleioxyd enthalten kein Wasser, aber die Salze der Magnesiagruppe enthalten alle innig gebundenes Wasser; wenigstens ein Aequivalent dieses Wassers scheint von dem Salze unzertrennbar zu sein und ihre Formeln sind denen der Salpetersäurehydrate selbst analog. Die Salpetersäure von 1,420 scheint das dazu gehörige salpetersaure Wasser-

stoffoxyd zu sein; von den vier Aeq. Wasser, welche dies enthält, ist ein Aeq. mit der Säure als Base verbunden, und kann daher basisches Wasser genannt werden, die anderen drei Aeq. Wasser sind mit dem salpetersauren Wasserstoffoxyd verbunden, und können deshalb Constitutions-Wasser des Salzes genannt werden. Dieselben drei Aeq. Constitutions-Wasser findet man in allen Salpetersäure-Salzen der Magnesiareihe, oft neben noch anderen drei Aeq. Wasser, wie es die folgenden Formeln zeigen:

Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht	$HO, NO_5 + 3 HO$,
Prismatisches salpetersaures Kupferoxyd	$CuO, NO_5 + 3 HO$,
Rhomboidales salpetersaures Kupferoxyd	$CuO, NO_5 + 3 HO + 3 HO$,
Salpetersaure Magnesia	$MgO, NO_5 + 3 HO + 3 HO$.

In der salpetersauren Magnesia kann das Wasser durch Erhitzen bis auf ein Atom entfernt werden, es bleibt dann die Verbindung $MgO, NO_5 + HO$; aber durch noch stärkeres Erhitzen werden Wasser und Salpetersäure zugleich ausgetrieben, es bleibt Magnesia zurück, denn weder dies Salz noch ein anderes Salpetersäure-Salz der Magnesiagruppe kann ohne ein Aeq. Wasser bestehen. Die Salpetersäure-Salze der Kaligruppe und der Magnesiagruppe verbinden sich nicht mit einander, es sind keine Doppelsalze der Salpetersäure bekannt. Die Salpetersäure-Salze mit Ueberschuss an Base, die basischen Salze, scheinen nach dem Typus der Salze der Magnesiagruppe gebildet zu sein; das basisch-salpetersaure Kupferoxyd ist nämlich: $HO, NO_5 + 3 CuO$, oder salpetersaures Wasser mit drei Aeq. Constitutionskupferoxyd; das basisch-salpetersaure Quecksilberoxyd ist $HgO, NO_5 + HgO$, oder gleicht dem stark getrockneten Magnesiasalze: $MgO, NO_5 + HO$ (Graham).

Kein einziges Salpetersäure-Salz kann Glühhitze ertragen, ohne zersetzt zu werden; in einer geglühten Masse können daher nie Salpetersäure-Salze enthalten sein. Welche Zersetzungsproducte auftreten, hängt von der Temperatur und der Natur der Base der Salze ab.

Ehe von den Mitteln die Rede ist, welche die Chemie besitzt, um die Salpetersäure zu erkennen und nachzuweisen, sie mag vorkommen in welcher Verbindung sie wolle, und ehe die Wege zur quantitativen Bestimmung der Säure und die Mittel zur Prüfung auf Verunreinigungen besprochen werden, mag etwas Allgemeines über Erkennung, Auffindung und Bestimmung der Körper gesagt werden.

Manche Körper haben ein so charakteristisches Aeussere, dass sie ohne Weiteres als das, was sie sind, erkannt werden. So lässt sich z. B. das Quecksilber mit keinem anderen Körper verwechseln. Bei anderen Körpern bietet der charakteristische Geruch, den sie besitzen, das Mittel dar, sie zu erkennen. Der erstickende Geruch, welchen brennender Schwefel verbreitet, ist der Geruch der schwefligen Säure, der Geruch des Essigs rührt von Essigsäure her, der stechende Geruch des Salmiakspiritus der Apotheken ist der Geruch des Ammoniaks. Schweflige Säure, Essigsäure und Ammoniak sind daher immer leicht an dem Geruche zu erken-

nen. Kommen dergleichen Körper in chemischen Verbindungen vor, so hat man sie nur in Freiheit zu setzen, sie abzuscheiden, um ihr Vorhandensein nachzuweisen. In dem Zinnober, der Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, lässt sich das Quecksilber ohne Weiteres nicht erkennen. Erhitzt man aber den Zinnober mit Eisenfeilspähnen, so erhält man metallisches Quecksilber mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Die Salze, welche die schweflige Säure und die Essigsäure mit den Basen bilden, haben nicht den Geruch dieser Säuren, giesst man aber Schwefelsäure darauf, so treten die Säuren augenblicklich mit dem charakteristischen Geruche auf, weil sie durch die stärkere Schwefelsäure abgeschieden werden. Dasselbe gilt vom Ammoniak. Die Ammoniaksalze sind, mit Ausnahme des kohlensauren Ammoniaks, geruchlos; aber stärkere Basen, so Kali oder Kalk, machen das Ammoniak aus allen Salzen frei. Das Vorhandensein von Quecksilber, von schwefliger Säure, von Essigsäure, von Ammoniak in irgend einer Verbindung kann also immer sehr leicht nachgewiesen werden. So ist es in allen ähnlichen Fällen; besitzt ein Körper physikalische Eigenschaften, die es leicht machen, ihn zu erkennen, so scheidet man ihn aus den Verbindungen ab, um ihn zu erkennen, wenn sich dies ohne Schwierigkeit thun lässt und kein anderer bequemerer Weg zur Erkennung betreten werden kann.

Sehr gewöhnlich reichen aber die physikalischen Eigenschaften zur Erkennung und Unterscheidung der Körper nicht aus. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind, wie wir wissen, drei farblose, geruchlose und geschmacklose, also einander im Aeussern völlig gleichende Gase; Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sind im verdünnten Zustande farblose, sauer schmeckende Flüssigkeiten, und viele Salze, so Chlorkalium und Jodkalium, gleichen einander im Aeussern zum Verwechseln. Wie erkennt und unterscheidet man in solchen Fällen die Körper? Durch das verschiedene chemische Verhalten. Soll ein Körper als ein eigenthümlicher dastehen, so muss er sich wenigstens in einer Beziehung anders verhalten als alle übrigen Körper, denn zwei Körper, die sich völlig gleich verhalten, sind natürlich dieselben Körper. Um daher einen Körper in diesen Fällen als das, was er ist, zu erkennen, muss man ihn in Lagen bringen, in denen er sein eigenthümliches, sein charakteristisches Verhalten zeigen kann. Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas lassen sich z. B. leicht unterscheiden, indem man ein brennendes Licht in dieselben bringt. Wasserstoffgas entzündet sich, Sauerstoffgas und Stickstoffgas sind nicht brennbar; im Sauerstoffgase brennt das Licht mit erhöhtem Glanze, im Stickstoffgase erlischt es.

Am häufigsten erkennt man die Körper mit Hülfe von sogenannten Reagentien. Geben nämlich Körper, wenn sie in Wechselwirkung mit einander gebracht werden, Veranlassung zu sehr augenfälligen Erscheinungen, veranlassen sie z. B. die Entstehung eigenthümlich gefärbter oder eigenthümlich auftretender Verbindungen, so können diese Körper als Erkennungsmittel, als Reagentien, für einander dienen. Wo z. B.

freies Jod und Stärkemehl mit einander zusammentreffen, bildet sich augenblicklich eine prächtig blaue Verbindung der beiden Körper. Jod ist daher ein Erkennungsmittel, ein Reagens für Stärkemehl, und Stärkemehl ein Erkennungsmittel für freies Jod. Die Schwefelsäure bildet mit der Base, welche Baryt heisst, ein sowohl in Wasser als auch in Säuren ganz unlösliches, weisses, pulveriges Salz; bringt man daher eine Flüssigkeit, welche Schwefelsäure, und eine Flüssigkeit, welche Baryt enthält, zusammen, so scheidet sich augenblicklich schwefelsaurer Baryt als ein weisser, pulveriger Niederschlag ab. Schwefelsäure ist daher ein Reagens auf Baryt und Baryt ein Reagens auf Schwefelsäure. Giebt man zu verdünnter Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) eine Silbersalzlösung, so fällt sogleich eine Verbindung des Silbers mit Chlor, das Chlorsilber, als ein weisser Niederschlag nieder, der sich beim Umrühren zu käsigen Flocken vereinigt. Mit Hülfe von Barytlösung und Silbersalzlösung ist man daher im Stande, die oben erwähnten drei Säuren, die Schwefelsäure, die Salzsäure und die Salpetersäure, von einander zu unterscheiden. Die Säure, in welcher durch Baryt ein Niederschlag entsteht, ist Schwefelsäure, die Säure, in welcher Silbersalzlösung einen weissen, käsigen Niederschlag hervorbringt, ist Salzsäure, die Säure, welche weder durch Baryt noch durch Silbersalz afficirt wird, ist Salpetersäure.

Zwei Körper lassen sich unter allen den Umständen als Erkennungsmittel, als Reagentien, für einander benutzen, unter den die charakteristischen Erscheinungen sich zeigen können. Schwefelsäure und Baryt sind z. B. nicht allein im freien Zustande Reagentien auf einander, sie sind es auch in allen ihren löslichen Verbindungen. Bringt man z. B. die Lösung eines Barytsalzes und die Lösung eines Schwefelsäuresalzes zusammen, so entsteht, durch Wechselzersetzung, der weisse Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, wie bei dem Zusammenbringen der freien Base und der freien Säure. Eben so kann ein Silbersalz unter allen den Umständen als Reagens auf Chlor benutzt werden, unter denen es die Bildung von Chlorsilber veranlassen kann. Der Gegensatz ergiebt sich hieraus von selbst; unter Umständen, unter denen die Entstehung der charakteristischen Erscheinungen unmöglich ist, können dieselben Körper nicht als Reagentien für einander Anwendung finden. Giebt man z. B. zu einer Lösung von Jodkalium oder einer analogen Jodverbindung Stärkemehl (Stärkekleister), so zeigt sich keine Veränderung, weil unter diesen Umständen die Bildung von blauem Jodstärkemehl nicht eintreten kann. Fügt man aber ein wenig Chlor hinzu, so macht dies das Jod aus der Verbindung frei und augenblicklich zeigt sich die prächtig blaue Färbung. Auf diese Weise kann das Jodkalium von dem ihm im Aeussern ganz ähnlichen Chlorkalium sogleich unterschieden werden. In der Chlorsäure und Ueberchlorsäure lässt sich nicht, wie in der Chlorwasserstoffsäure und den Metallchloriden durch ein Silbersalz das Chlor nachweisen, weil nicht die Möglichkeit da ist, dass sich Chlorsilber bilden kann.

Die Prüfung oder Untersuchung der Körper auf das, was sie sind oder

was sie enthalten, besteht, wie man erkennt, in einem Anfragen. Man fragt auf das Vorhandensein des einen oder anderen Körpers an, indem man ihn, wie schon oben gesagt, in die Lage bringt, dass er sein charakteristisches Verhalten zeigen kann, und erhält nun entweder eine bejahende oder verneinende Antwort. Soll z. B. ermittelt werden, ob Brunnenwasser Schwefelsäure-Salze enthält, so fragt man mit einem Barytsalze darauf an. Man macht das Wasser durch ein Paar Tropfen Salzsäure sauer, um die Kohlensäure-Salze, die vorkommen können, zu zersetzen und giebt dann einige Tropfen von der Lösung eines Barytsalzes hinzu. Entsteht ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung, so ist das Vorhandensein von Schwefelsäure-Salz dargethan, zeigt sich keine Trübung, so ist auch keine Spur von Schwefelsäure-Salz in dem Wasser enthalten.

Am häufigsten geschieht das Anfragen mittelst der Reagentien auf die Weise, dass man die Lösungen der Reagentien mit Lösungen des zu untersuchenden Körpers zusammenbringt (Untersuchung auf nassem Wege). Mitunter lässt man aber auch die Körper in hoher Temperatur, bei Glühhitze auf einander wirken, wenn auf diese Weise charakteristische Erscheinungen zu erhalten sind (Untersuchung auf trockenem Wege). Schmilzt man z. B. eine Manganverbindung mit kohlensaurem Natron unter Luftzutritt, so entsteht eine blaugrüne Masse von mangansaurem Natron; durch Schmelzen eines Körpers mit kohlensaurem Natron kann man daher jede Spur von Mangan, die er enthält, erkennen. Kobaltoxyd ertheilt Glasflüssen beim Schmelzen eine schöne, blaue Farbe (blaues Glas); die geringsten Mengen einer Kobaltverbindung lassen sich auf diese Weise, das heisst durch Schmelzen mit einem Glasflusse sichtbar machen. Zu den Untersuchungen auf trockenem Wege benutzt man häufig das Löthrohr, ein kleines Gebläseinstrument, mit dessen Hülfe man die Flamme einer Lampe auf die Körper wirken lässt, die sich dabei auf einer Unterlage von Kohle, auf Platinblech oder Platindraht befinden. Als Glasfluss wendet man Phosphorsalz oder Borax an.

Manche Reagentien wirken auf eine ganze Gruppe von Körpern auf gleiche Weise ein, man kann sie deshalb nur gebrauchen, um die Gruppe zu erkennen. Sie werden allgemeine Reagentien genannt. Charakteristisch heisst ein Reagens, das zur sicheren Erkennung des Körpers dient, weil es nicht auf einen zweiten Körper in gleicher Weise wirkt. So ist Stärkemehl ein charakteristisches Reagens auf Jod, weil es nur mit Jod, nicht auch mit anderen Körpern, die oben erwähnte blaue Verbindung bildet. Empfindlich ist ein Reagens, wenn durch dasselbe auch die kleinste Spur eines Körpers nachgewiesen werden kann. Stärkemehl ist nicht allein ein sehr charakteristisches, sondern auch ein sehr empfindliches Reagens auf Jod. Die Ausdrücke charakteristische und empfindliche Reactionen verstehen sich hiernach von selbst. Das Blaugefärbtwerden eines Glasflusses durch Kobaltverbindungen ist nicht nur eine sehr charakteristische, sondern auch eine sehr empfindliche Reaction auf Kobalt.

Die analytische Chemie, ein Zweig der Chemie, hat nun die Aufgabe, aus der allgemeinen Chemie Alles zusammenzustellen, was in Bezug auf Erkennung und Unterscheidung der Körper gekannt sein muss, also die charakteristischen physikalischen Eigenschaften und das charakteristische chemische Verhalten, namentlich das Verhalten gegen Reagentien, und sie hat den Weg zu zeigen, welcher eingeschlagen werden muss, wenn es sich darum handelt, die Bestandtheile eines unbekannten Körpers zu erforschen. Dieser Weg, der analytische Weg, führt, durch Theilung, zu immer kleineren Gruppen der Körper und zuletzt zu jedem einzelnen Körper, und es ist bei genauer Befolgung desselben nicht möglich, einen Körper zu übersehen. Die Gruppen werden mit Hülfe der allgemeinen Reagentien ermittelt und selbst gebildet, und die speciellen oder charakteristischen Reagentien und Reactionen lassen dann die einzelnen Körper der Gruppen erkennen.

Handelt es sich nicht darum, die Zusammensetzung eines unbekannten Körpers zu erforschen, sondern soll nur das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein des einen oder anderen Körpers dargethan werden, so kann man häufig, wie schon oben angedeutet, sogleich mit den charakteristischen Reagentien anfragen.

Beschränkt sich eine Untersuchung darauf, zu ermitteln, woraus ein Körper besteht, was ein Körper enthält, so heisst die Untersuchung eine qualitative Untersuchung oder qualitative Analyse, hat die Untersuchung auch den Zweck, die Gewichtsmenge der Bestandtheile eines Körpers zu ermitteln, so wird sie eine quantitative Untersuchung oder quantitative Analyse genannt.

Ueber den Weg zur quantitativen Bestimmung entscheidet, wie leicht zu ersehen, zunächst die Natur des zu bestimmenden Körpers. Lässt sich ein Körper ohne Schwierigkeit abscheiden und im abgeschiedenen Zustande wägen, so scheidet man ihn ab und wägt man ihn. Kann dieser Weg nicht eingeschlagen werden, so bringt man den Körper in eine Verbindung von constanter Zusammensetzung und berechnet dann aus dem Gewichte dieser Verbindung die Menge der Körper. Verflüchtigt sich ein Bestandtheil durch Erhitzen aus einer Verbindung, so erhitzt man eine gewogene Menge der Verbindung und erfährt so aus dem Gewichtsverluste die Menge jenes Bestandtheils. Die Analyse des Kupfervitriols kann als ein Beispiel für diese drei verschiedenen Wege der quantitativen Bestimmung dienen. Der Kupfervitriol ist krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd; die zu bestimmenden Bestandtheile sind: Kupferoxyd, Schwefelsäure und Wasser. Erhitzt man das Salz längere Zeit bei einer gewissen Temperatur, so geht alles Wasser weg; das Wasser lässt sich also aus dem Gewichtsverluste bestimmen, welchen eine gewogene Menge des Salzes beim Erhitzen erleidet. Aus einer Lösung des Salzes scheidet Natronlauge, bei Siedhitze, Kupferoxyd ab, indem sich das Natron mit der Schwefelsäure verbindet; die Menge des Kupferoxyds kann daher ermittelt werden, indem man eine gewogene Menge des Salzes in Wasser

löst, aus der Lösung durch Natronlauge das Kupferoxyd fällt und dies wägt. Die Schwefelsäure lässt sich aus dem Salze nicht im freien Zustande abscheiden, so dass sie gewogen werden könnte, aber aus einer Lösung des Salzes fällt ein Barytsalz alle Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt. Man fällt deshalb, zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure, die Lösung einer gewogenen Menge des Salzes mit einem Barytsalze, wägt den niedergefallenen schwefelsauren Baryt und berechnet aus dessen Gewichte das Gewicht der Schwefelsäure.

Die aus Lösungen im unlöslichen Zustande abgeschiedenen oder, wie man sagt, gefällten Körper, sammelt man auf Filtern und befreit sie auf diesen, durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, von der Flüssigkeit, welche sie aufgesogen zurückhalten, man wäscht sie aus oder süsst sie aus, dann trocknet man sie auf dem Filter. Erträgt der auf dem Filter gesammelte Körper Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, oder erhält er durch Glühen eine constante Zusammensetzung, so bringt man hierauf den getrockneten Körper mit dem Filter in einen kleinen gewogenen Platintiegel oder Porzellantiegel und erhitzt ihn darin, allmälig die Temperatur steigernd, erst bis zum Verkohlen des Papiers und dann, unter Luftzutritt, bis zum vollständigen Verbrennen der Kohle; wonach der Körper, nur gemengt mit der geringen Menge Asche des Papiers, im Tiegel zurückbleibt. Der Gewichtsüberschuss, den der Tiegel zeigt, ist also das Gewicht des Körpers und der Asche des Filters. Die Menge der Asche, welche das angewandte Filterpapier bei dem Verbrennen hinterlässt, ist ein für alle Mal durch einen Versuch ermittelt, und da man die Filter wägt, ehe man die Körper darauf sammelt, so kennt man die Menge der Asche, welche dem Körper im Tiegel nach dem Erhitzen beigemengt ist. Sie wird natürlich in Abrechnung gebracht. Angenommen, man habe bei einer Analyse des Kupfervitriols im Tiegel 0,425 Grm. Kupferoxyd und Filterasche erhalten, das Filter habe 0,600 Grm. gewogen und das Papier hinterlasse $^1/_2$ Proc. Asche, so beträgt die Menge des reinen Oxyds im Tiegel 0,422 Grm. Das Wägen des Filters braucht in diesen Fällen gar nicht mit grosser Genauigkeit ausgeführt zu werden, weil geringe Gewichtsdifferenzen beim Wägen des Filters das Gewicht der Asche nicht bemerklich ändern, und dies ist ein grosser Vorzug dieses Verfahrens. — Kann der Körper nicht geglüht werden, so muss man ihn auf einem vollkommen ausgetrockneten und höchst genau gewogenen Filter sammeln, dann mit dem Filter trocknen und wägen, und das Gewicht des Filters in Abrechnung bringen, oder man muss zwei gleich schwere Filter machen, das eine zum Sammeln des Körpers verwenden und das andere bei den Wägungen als Tara benutzen, nachdem es mit jenem an gleicher Stelle getrocknet ist.

Anstatt die Körper aus den Auflösungen im unlöslichen Zustande zu fällen und dann zu wägen, kann man häufig auch das Gewicht derselben aus der zur Fällung erforderlichen Menge des Fällungsmittels erfahren. Eine Auflösung von Kochsalz scheidet aus der Auflösung eines Silber-

salzes, z. B. aus der Auflösung einer Silbermünze in Salpetersäure, das Silber als Chlorsilber vollständig ab. Anstatt nun die Auflösung des Silbersalzes durch die Auflösung des Kochsalzes zu fällen, den Niederschlag von Chlorsilber zu sammeln, zu trocknen und zu wägen, um daraus das Gewicht des Silbers zu berechnen, kann man das Gewicht des Silbers dadurch erfahren, dass man ausmittelt, wie viel Kochsalz zu der Silberlösung gegeben werden muss, um die genaue Ausfällung des Silbers als Chlorsilber zu bewerkstelligen. 1 Aeq. Kochsalz, das ist 58,5 Gewichtstheile, fällt 1 Aeq. Silber, das ist 108 Gewichtstheile, als Chlorsilber; bedarf man daher zur Ausfällung des Silbers aus einer Silberlösung 10,83 Gewichtstheile, z. B. Grammen Kochsalz, so sind in der Lösung 20 Gewichtstheile, also Grammen Silber enthalten, denn 58,5 : 108 = 10,83 : 20. Dieser Weg zur quantitativen Bestimmung der Körper ist äusserst bequem, genau und rasch zum Ziele führend, weil man die Menge der zur Fällung verbrauchten Auflösungen nicht zu wägen braucht, sondern messen kann, und weil man des lästigen und zeitraubenden Filtrirens, Auswaschens und Wägens der Niederschläge ganz überhoben ist. Nach dem angegebenen Verhältnisse von 108 : 58,5 werden 100 Silber durch 54,16 Kochsalz gefällt. Löst man daher 54,16 Gewichtstheile, z. B. Decigrammen Kochsalz in Wasser, giebt man die Lösung in eine graduirte, z. B. in 100 CC. eingetheilte Glasröhre und setzt man so viel Wasser hinzu, dass die Lösung genau 100 Volumina, also 100 CC. beträgt, so enthält jedes Cubikcentimeter der Lösung so viel Kochsalz, als zum Fällen von 1 Decigramm Silber erforderlich ist. Werden nun 100 Decigrammen einer Silbermünze in Salpetersäure gelöst und giebt man zu der Lösung, aus der graduirten Röhre nach und nach, so lange von der Kochsalzlösung, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, also so viel, als eben zur vollständigen Ausfällung des Silbers erforderlich ist, so zeigt die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Kochsalzlösung den Procentgehalt der Münze an Silber an. Hatte man z. B. 30 CC. zur Fällung nöthig, so enthielt die Silbermünze 30 Procent Silber. In manchfach abgeänderter Weise lässt sich dieser Weg zur quantitativen Bestimmung auch häufig dann anwenden, wenn beim Zusammentreffen zweier Körper nicht ein Niederschlag entsteht, sondern andere erkennbare Veränderungen eintreten. Die schon oben angeführten Bestimmungen des Gehalts an wasserfreier Salpetersäure in der wässerigen Salpetersäure durch kohlensaures Natron gehört z. B. ebenfalls hierher, und es wird noch häufig Gelegenheit sein, auf diesen Weg hinzuweisen.

Wir gehen nun zur Erkennung und Ermittelung der Salpetersäure. Da alle Salpetersäure-Salze auflöslich sind, so kann die Salpetersäure aus einer Auflösung nicht in unlöslicher Verbindung niedergeschlagen und auf diese Weise erkannt werden, man muss zu Reagentien anderer Art seine Zuflucht nehmen. Eine sehr verdünnte Auflösung von Indigo in Schwefelsäure lässt sich kochen, ohne Farbenveränderung zu erleiden;

giebt man aber zu einer solchen heissen, blauen Lösung eine Flüssigkeit, welche freie Salpetersäure enthält, so wird die blaue Farbe des Indigo zerstört. Hat man ein Salpetersäure-Salz in der Flüssigkeit, so muss man derselben ein wenig Schwefelsäure zusetzen, um die Salpetersäure frei zu machen, ehe man sie zu der blauen Indigolösung giesst, oder man muss dieser letzteren etwas Schwefelsäure zumischen, wo sich dann zugleich eine Verunreinigung der Schwefelsäure mit Salpetersäure oder schwefelsaurem Stickstoffoxyd, die nicht selten stattfindet, zu erkennen giebt. Die Salpetrigsäure-Salze, welche dieselbe Reaction zeigen, unterscheiden sich von den Salpetersäure-Salzen dadurch, dass concentrirte Schwefelsäure, wenn sie zu einer concentrirten Lösung derselben gegossen wird, die Entwickelung rother salpetriger Dämpfe veranlasst, was bei Salpetersäure-Salzen nicht der Fall ist, oder doch nur selten, nämlich nur dann, wenn die Base des Salzes durch Salpetersäure höher oxydirt werden kann. Auch manche Säuren des Chlors und deren Salze zerstören die Farbe des Indigo, sie sind aber ebenfalls leicht von den Salpetersäure-Salzen zu unterscheiden. — Vermischt man eine Flüssigkeit, welche Salpetersäure oder ein Salpetersäure-Salz enthält, mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure in einer Glasröhre oder einem Probirglase und giesst man dann, nach dem Erkalten, eine concentrirte Auflösung von Eisenvitriol vorsichtig so hinzu, dass sie, als getrennte Schicht, oben auf schwimmt, so färbt sich dieselbe dunkel. Die Salpetersäure oxydirt nämlich das Eisenoxydul theilweise zu Eisenoxyd, und das in Folge dieser Oxydation auftretende Stickstoffoxydgas wird mit dunkler Farbe von der Eisenvitriollösung aufgenommen. Bei äusserst geringen Mengen von Salpetersäure entsteht an der Berührungslinie der beiden Flüssigkeiten eine röthliche Färbung. Auch hier hat man sich vor dem Versuche zu überzeugen, dass die Schwefelsäure selbst frei sei von Salpetersäure und von schwefelsaurem Stickstoffoxyd; eine auf die Säure gebrachte Schicht der Eisenvitriollösung muss völlig farblos bleiben und es darf sich keine röthliche Färbung an der Berührungslinie der beiden Flüssigkeiten zeigen. Salpetrigsäure-Salze, die sich auch hier wie die Salpetersäure-Salze verhalten, geben sich, wie angeführt, beim Zusatz der Schwefelsäure zu erkennen, wenn sie nicht am Aeussern schon oder auf andere Weise als solche erkannt sein sollten.

Wie oben gesagt, kann kein Salpetersäure-Salz in sehr hoher Temperatur bestehen; erhitzt man daher Salpetersäure-Salze in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so werden sie zersetzt, und zwar um so leichter, je schwächer die Base des Salzes ist. Die Salze der schwächeren Basen, der schweren Metalloxyde und Erden geben dabei sogleich die charakteristischen rothen Dämpfe aus, indem die Salpetersäure in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt. Die Salpetrigsäure-Salze dieser Basen verhalten sich wiederum auf gleiche Weise, man muss daher auf diese, wie angegeben, unterscheidend prüfen. Die Salpetersäure-Salze der stärkeren Basen, namentlich des Kalis und Natrons, geben zuerst

Sauerstoff und es bleibt Salpetrigsäure-Salz, was ebenfalls sehr bezeichnend. — Alle Salpetersäure-Salze veranlassen das Auftreten rother salpetriger Dämpfe, wenn man sie, mit Kupferfeilspähnen gemengt, in einer Glasröhre mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergiesst und erwärmt. Das Kupfer wird nämlich von der, durch die Schwefelsäure frei gemachten Salpetersäure unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas oxydirt, das in der Luft der Röhre salpetrige Dämpfe giebt. Selbst sehr geringe Mengen dieser Dämpfe lassen sich noch erkennen, wenn man die Röhre etwas lang nimmt und wenn man dann von oben in dieselbe sieht. Auch Erhöhung der Temperatur macht die Dämpfe sichtbarer, da sie in höherer Temperatur dunkler sind als in niederer. Salpetrigsäure-Salze verhalten sich wiederum ganz gleich. — Erhitzt man Salpetersäure-Salze auf der Kohle vor dem Löthrohre, so bewirken sie ein lebhaftes Verbrennen der Kohle und die Salpetersäure wird dabei völlig zersetzt. Ist die Base des Salzes eine starke, deren Kohlensäure-Salz bei mässiger Glühhitze bestehen kann, so bleibt sie an Kohlensäure gebunden zurück; der Rückstand braust daher mit Säure auf, reagirt eventuell alkalisch. Die anderen Basen bleiben frei zurück oder sie werden durch die Kohle zu Metall reducirt. Salpetrigsäure-Salze verhalten sich auch hier in gleicher Weise, eben so die Chlorsäure-Salze, welche letztere aber hier und wenn sie in einer Glasröhre für sich erhitzt werden, Chloride hinterlassen, was sie hinreichend unterscheidet. — Bei der Prüfung auf freie Salpetersäure ist es immer zweckmässig, einen Theil der Flüssigkeit mit Kali zu neutralisiren und dann zu verdampfen, um die dünnen, säulenförmigen Krystalle von Salpeter zu erhalten, und auf trockenem Wege, wie angegeben, untersuchen zu können. Auch wenn die Lösung eines Salzes zur Untersuchung vorliegt, verdampft man einen Theil derselben und prüft den Rückstand wie beschrieben.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in der wasserhaltigen Säure, wenn sie nicht durch Ermittelung des specifischen Gewichts und der Seite 149 mitgetheilten Tabelle erfolgen soll oder kann, ist Seite 150 angegeben worden. Die quantitative Bestimmung der Säure in den Salzen ist nach der Natur der Salze und der Basen verschieden. Sind die Salze wasserfrei und werden sie beim Erhitzen so zersetzt, dass sich aus dem Rückstande die Menge der Base leicht finden lässt, so werden sie durch Erhitzen bis zum Glühen analysirt, so z. B. das Bleisalz, welches beim Glühen Bleioxyd hinterlässt. Weiss man, dass das zu analysirende Salz ein neutrales ist, so bestimmt man die Menge der Base und berechnet daraus die Menge der Säure (Silbersalz, Kalisalz, Natronsalz), was dann eventuell am Gewichte fehlt, ist Wasser (Kalksalz, Magnesiasalz). Aus allen Salzen, deren Base schwächer ist als Baryt, kann man durch Baryt die Base abscheiden und so eine Lösung von salpetersaurem Baryt erhalten, die sich von dem überschüssigen Baryt leicht durch Kohlensäure befreien lässt. Dann verfährt man weiter, wie oben Seite 151 gelehrt (basisches Wismuthsalz u. a.). Auch aus der Menge des Stickstoffgases,

welches die Salze beim Glühen mit Kupfer und Kupferoxyd geben, lässt sich die Menge der Salpetersäure ermitteln (siehe unten).

An die quantitative Bestimmung der Salpetersäure schliesst sich die Ermittelung ihres Aequivalents und ihrer Zusammensetzung an. Das Aequivalent der Salpetersäure kann aus der Zusammensetzung des salpetersauren Bleioxyds gefunden werden. Dies Salz ist wasserfrei, enthält also nur Bleioxyd und Salpetersäure, und das Gewichtsverhältniss seiner Bestandtheile lässt sich leicht und mit grosser Genauigkeit dadurch ermitteln, dass man eine gewogene Menge Bleioxyd in Salpetersäure löst, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand, welcher salpetersaures Bleioxyd ist, ebenfalls wägt. Was das Salz mehr wiegt als das angewandte Bleioxyd, muss natürlich Salpetersäure sein. 5 Grm. Bleioxyd, auf diese Weise behandelt, geben 7,42 Grm. salpetersaures Bleioxyd, deren Gehalt an Salpetersäure also 2,42 Grm. beträgt. Das Salz besteht daher in 100 aus 67,38 Bleioxyd und 32,62 Salpetersäure.

Man kann mit aller Sicherheit annehmen, dass das salpetersaure Bleioxyd auf 1 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. Salpetersäure enthält. Das Aequivalent des Bleioxyds wiegt 111,6; auf diese Gewichtsmenge Bleioxyd kommen, nach der gefundenen Zusammensetzung des Salzes, 54 Salpetersäure ($5 : 2{,}42 = 111{,}6 : 54$), welche also das Gewicht von 1 Aeq. Salpetersäure sind.

Die Zusammensetzung des salpetersauren Bleioxyds lässt sich auch durch vorsichtiges Glühen des Salzes ermitteln, wobei Bleioxyd zurückbleibt. 10 Grm. des Salzes so zersetzt, hinterlassen 6,738 Grm. Bleioxyd; 3,262 Grm. waren also Salpetersäure (siehe oben).

Das Gewichtsverhältniss des Stickstoffs und Sauerstoffs in der Salpetersäure ist auf folgende Weise zu finden. Man bringt in die 2 Fuss lange, einen halben Zoll weite Röhre *a b* Fig. 87 aus sehr streng flüs-

Fig. 87.



sigem Glase — eine sogenannte Verbrennungsröhre — die bei *b* zugeschmolzen ist, zuerst ohngefähr 10 Grm. zweifach-kohlensaures Natron, darauf eine, mehrere Zoll lange Schicht von metallischem Kupfer, in der Form von Drehspähnen, dann eine gewogene Menge, wir wollen annehmen 2 Grammen völlig ausgetrocknetes und gepulvertes salpetersaures Bleioxyd und füllt schliesslich die Röhre völlig mit Kupferdrehspähnen.

Die Röhre wird, wie es die Abbildung zeigt, in den schon mehrmals erwähnten Ofen aus Eisenblech gelegt und in der Mündung derselben wird, mit Hülfe eines durchbohrten Korkes, die gekrümmte enge Gasleitungsröhre *c d* befestigt, welche in das Quecksilber der als Quecksilberwanne dienenden Porzellanschale *V* taucht. Der herabgehende Schenkel dieser Röhre muss eine ziemliche Länge besitzen, damit das Quecksilber nicht in die Röhre *a b* treten kann, wenn sich in dieser ein luftverdünnter Raum bilden sollte.

Das salpetersaure Bleioxyd entlässt, wenn es zum Glühen erhitzt wird, alle Salpetersäure, zerlegt in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Lässt man nun diese Zersetzungsproducte über glühendes Kupfer gehen, so wird sowohl der freie Sauerstoff als auch der Sauerstoff der Untersalpetersäure von dem Kupfer aufgenommen und es bleibt nur Stickstoffgas, das aufgefangen und gemessen werden kann. Wollte man nun in dem auf angegebene Weise zusammengestellten Apparate ohne Weiteres die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds ausführen, so würde das Resultat unrichtig werden, weil sich die atmosphärische Luft, welche in dem Apparate enthalten ist oder deren Stickstoff, dem Stickstoffgase aus der Salpetersäure beimengen würde. Es muss daher zuerst die Luft aus dem Apparate entfernt werden und für diesen Zweck ist das zweifach-kohlensaure Natron hinten in die Röhre *a b* gebracht worden. Man nähert dieser Stelle der Röhre einige glühende Kohlen; das Salz entlässt einen Theil seiner Kohlensäure und diese verdrängt nach und nach alle Luft aus den Röhren. Man erkennt die vollständige Entfernung der Luft daran, dass eine über dem Quecksilber aufgefangene Probe des entweichenden Gases von Kalilauge vollständig absorbirt wird. Der Apparat enthält dann nur Kohlensäuregas.

Man nimmt alsdann die Kohlen, welche zum Erhitzen des Kohlensäure-Salzes dienten, weg und erhitzt nun den ganzen vorderen Theil der Röhre, der mit den Kupferdrehspähnen gefüllt ist, zum lebhaften Glühen. Hierauf bewerkstelligt man nach und nach die Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds durch glühende Kohlen und sammelt das auftretende Gas in der graduirten, mit Quecksilber gefüllten Röhre oder Glocke *C*, in welche man eine gewisse Menge concentrirte Kalilauge gebracht hat.

Nachdem das salpetersaure Bleioxyd vollständig zersetzt ist, sind die Röhren mit Stickstoffgas angefüllt, das nun ebenfalls in die Röhre oder Glocke *C* getrieben werden muss. Man erhitzt daher zum zweiten Male die Stelle der Röhre, wo sich das Kohlensäure-Salz befindet; es erfolgt wieder Entwickelung von Kohlensäuregas, welches das Stickstoffgas vollständig verdrängt. Da das Kohlensäuregas von der Kalilauge absorbirt wird, so findet sich nach Beendigung des Versuchs nur Stickstoffgas in der Röhre, resp. Glocke *C*. Man hebt diese aus dem Quecksilber, indem man die Oeffnung mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschliesst und bringt sie in eine Wasserwanne, in welcher das Quecksilber und die Kalilauge ausfliessen und Wasser an deren Stelle tritt. Dann misst man das

Volumen des Gases genau, notirt die Temperatur und den Barometerstand und reducirt das Volumen auf die Normaltemperatur, auf den Normalbarometerstand und auf den trockenen Zustand. Das reducirte Volumen, in Cubikcentimetern, multiplicirt mit dem Gewichte von 1 CC. Stickstoffgas (0,0012561 Grm.) ergiebt das Gewicht des Stickstoffs in der angewandten Menge des salpetersauren Bleioxyds.

Angenommen, man habe, wie oben gesagt, 2 Grammen salpetersaures Bleioxyd zu dem Versuche angewandt und es seien 147,2 CC. Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 755,8^{mm} B., erhalten worden, so beträgt das Volumen des Gases bei 0° C. 760^{mm} B. im trockenen Zustande, da die Tension des Wassers bei 18° C. = 15,3^{mm}:

$$\frac{147,2 \ . \ (755 - 15,3)}{(1 + 0,003665 \ . \ 18) \ . \ 760} = \frac{147,2 \ . \ 740}{1,0659 \ . \ 760} = 134,5 \text{ CC.}^{*)}$$

134,5 CC. Stickstoffgas sind aber: 134,5 . 0,0012561 = 0,169 Grm. Stickstoff (0,16895 Grm.).

Nach der oben ermittelten Zusammensetzung des salpetersauren Bleioxyds sind in 2 Grm. des Salzes enthalten: 0,6524 Grm. Salpetersäure. Darin wurden nun 0,169 Grm. Stickstoff gefunden, bleiben also für Sauerstoff 0,4834 Grm. Die procentische Zusammensetzung der Säure ist daher:

Stickstoff . .	25,9
Sauerstoff . .	74,1
	100,0.

In einem Aequivalente Salpetersäure, das ist in 54 Salpetersäure, sind hiernach enthalten:

Stickstoff . .	13,996
Sauerstoff . .	40,004
	54,000.

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass 1 Aeq. Salpetersäure besteht aus 1 Aeq. Stickstoff (14) und 5 Aeq. Sauerstoff (40). Wäre auch die Analyse weit weniger genau gewesen, hätten sich z. B. aus derselben für 54 Salpetersäure, für ein Aequivalent, nur 13 Stickstoff und 41 Sauerstoff berechnet, man würde doch in Betreff der Anzahl der Aequivalente Stickstoff und Sauerstoff nicht haben schwanken können. Die berechnete procentische Zusammensetzung der Säure ist nun:

Stickstoff . .	25,926
Sauerstoff . .	74,074
	100,000.

Wie sich aus Früherem ergiebt, kann die Salpetersäure manchfache Verunreinigungen enthalten. Wenn nun auch für viele Zwecke eine nicht völlig reine Säure ausreicht, so muss man doch den Grad der Rein-

*) $Vo = \frac{V(H - f)}{(1 + 0,003665 \ . \ t) \ . \ 760}$ (Seite 105. Anmerkung).

heit kennen, und für manche Zwecke ist es unerlässlich, sich von der völligen Reinheit zu überzeugen. Ueber die Prüfung der Säure mag daher das Folgende gesagt sein. Hinterlässt die Salpetersäure beim Verdampfen auf einem Uhrglase einen geringen Rückstand, so besteht dieser aus schwefelsaurem Kali oder Natron, welche bei der Destillation übergespritzt sind; ein bedeutender Rückstand kann salpetersaures Kali oder Natron sein, die wohl der rohen Säure von betrügerischen Fabrikanten zur Vermehrung des specifischen Gewichts zugesetzt werden. Ein weisser Niederschlag, den Chlorbariumlösung in der verdünnten Säure hervorbringt, zeigt Schwefelsäure an. Der Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt. Die Säure muss für diese Prüfung verdünnt werden, weil Chlorbarium in concentrirter Säure einen Niederschlag von salpetersaurem Baryt erzeugt, der sich aber bei Zusatz von Wasser auflöst. Die rohe Säure enthält stets grössere oder geringere Mengen von Schwefelsäure, die sich nur durch Rectification, am besten unter Zusatz von etwas Salpeter, entfernen lassen (Seite 159). Bei der Darstellung der reinen concentrirten Säure kann die Verunreinigung mit Schwefelsäure leicht vermieden werden. — Chlor in der Salpetersäure wird durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd angezeigt. Dieselbe bewirkt bei grössern Mengen einen weissen, beim Umrühren zu käsigen Flocken zusammengehenden Niederschlag; bei geringern Mengen entsteht Trübung, bei sehr geringen Mengen (Spuren) wird die Säure nur opalisirend. Der Gehalt an Chlor in der rohen Salpetersäure ist sehr verschieden, die jetzt hier (in Braunschweig) vorkommende Säure enthält äusserst wenig davon. Spuren von Chlor finden sich selbst in der sogenannten reinen Säure sehr häufig und doch sind diese Spuren für manche Verwendung der Säure unstatthaft. Eine Säure kann nur dann als völlig frei von Chlor betrachtet werden, wenn Silberlösung, zu einigen Unzen derselben gegeben, nicht die mindeste Veränderung hervorbringt. Nimmt man kleine Mengen der Säure zur Prüfung, so entgehen leise Spuren der Verunreinigung (Wackenroder). Ueber die Reinigung der Säure von Chlor ist oben das Erforderliche mitgetheilt worden (S. 159). Kommt neben Chlor noch Jod in der Salpetersäure vor (Seite 147), so wird dies gleichzeitig durch Silberlösung gefällt; die Fällung oder Trübung ist dann gelblich und sie verschwindet nicht vollständig auf Zusatz eines Ueberschusses an Ammoniakflüssigkeit, wie es der Fall, wenn nur Chlor vorhanden. Sehr geringe Spuren von Jod lassen sich indess auf diese Weise nicht erkennen. Um diese nachzuweisen, wird die Säure mit ohngefähr dem Dreifachen an Wasser verdünnt (zweckmässig auch zum grössten Theil neutralisirt) und dann ein wenig dünner Stärkekleister hinzugefügt. Bei dem Vorhandensein von freiem Jod zeigt sich, entweder sogleich oder nach einiger Zeit, eine blaue Färbung, indem eine blaue Verbindung des Jods mit Stärkemehl entsteht. Kommt das Jod als Jodsäure vor, was indess wohl nur der Fall sein kann, wenn keine Spur von Untersalpetersäure vorhanden ist, so muss man nach dem Zusetzen des Stärkekleisters noch höchst vor-

sichtig tropfenweis und unter stetem Umrühren eine wässerige Lösung von schwefliger Säure in die Flüssigkeit bringen, durch welche das Jod aus der Jodsäure abgeschieden wird. — Wie schon oben (S. 154) erwähnt, findet sich in der rohen Salpetersäure des Handels stets etwas Untersalpetersäure, wie der sogenannte salpetrige Geruch derselben erkennen lässt, und auch die völlig farblose, gereinigte Säure ist fast nie völlig frei davon. Dieser geringe Gehalt an Untersalpetersäure schadet nicht allein nicht, sondern erhöht sogar in manchen Fällen die Wirksamkeit der Säure. Ausser durch den Geruch lässt sich die Untersalpetersäure in der völlig chlorfreien Salpetersäure noch auf andere Weise erkennen. Giebt man zu völlig reiner, mit Wasser verdünnter Salpetersäure Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht keine Trübung, während eine weisse Trübung, von ausgeschiedenem Schwefel herrührend, eintritt, wenn Untersalpetersäure vorhanden ist. Wird zu einer mit Wasser verdünnten Salpetersäure ein Tropfen einer Auflösung von übermangansaurem Kali gegeben, so erhält sich die rothe Farbe dieser Auflösung, ist aber Untersalpetersäure zugegen, so findet Entfärbung statt in Folge von Desoxydation. Das empfindlichste Reagens auf Untersalpetersäure (und salpetrige Säure) ist Jodkalium in Verbindung mit Stärkemehl. Wird reine, verdünnte Salpetersäure zuerst mit etwas Stärkekleister und dann mit einigen Tropfen einer Auflösung von Jodkalium vermischt, so bleibt sie farblos, während sich sofort indigblaue Färbung zeigt, wenn die geringsten Spuren von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure vorhanden sind.

Bis zum Jahre 1849 glaubte man, dass die Salpetersäure nur in Verbindung mit Basen oder Wasser bestehen könne. In dem genannten Jahre gelang es indess Deville, die wasserfreie Säure, die Verbindung NO_5 darzustellen. Sie tritt in farblosen, stark glänzenden, durchsichtigen, geraden, rhombischen Säulen auf, schmilzt bei ohngefähr 30° C. und beginnt zwischen 45 bis 50° zu sieden, wobei zugleich theilweise Zersetzung stattfindet, die sich durch das Auftreten rother salpetriger Dämpfe kundgiebt. Beim Erkälten der geschmolzenen Säure in einem Frostgemische entstehen wiederum Krystalle. Sie muss in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden, aber mit grosser Vorsicht, da sie sich auch in diesen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, mit der Zeit von selbst zersetzt, nämlich zerfliesst und dann die Röhren zersprengt. Wahrscheinlich zerfällt sie in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas (NO_5 giebt NO_4 und O). Von Wasser wird die Säure unter Wärmeentwickelung, also unter Bildung von Hydrat aufgelöst.

Deville erhielt die Säure, indem er auf beträchtliche Mengen (400 bis 500 Grammen) von salpetersaurem Silberoxyd, die sich in einer Uförmigen Röhre befanden, bei einer Temperatur von ohngefähr 50 bis 60° C. äusserst langsam völlig trockenes Chlorgas wirken liess, das aus einem Ballon, durch Zufliessen von concentrirter Schwefelsäure, ausgetrieben wurde. Das Chlor verbindet sich mit dem Silber und es treten Sauerstoffgas und dampfförmige wasserfreie Salpetersäure auf (Cl und

AgO, NO_5 geben: $AgCl$ und O und NO_5), von denen aber die letztere zum Theil in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, wenn die Temperatur über die angegebene erhöht wird. Deville liess die flüchtigen Zersetzungsproducte durch eine, mittelst Eis und Kochsalz auf — 20° C. erkältete, gebogene Röhre gehen, in welcher die wasserfreie Säure krystallisirte, während ein, die Hälfte vom Volumen des Chlors betragendes Volumen Sauerstoffgas entwich und aufgefangen werden konnte. Die Zusammensetzung der Säure wurde theils aus der Menge von Stickstoffgas ermittelt, welche sie bei der Zersetzung durch metallisches Kupfer lieferte, theils aus der Menge von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt, welche sie gab (Journal für praktische Chemie Bd. 47, S. 185 und Bd. 49, S. 407. Der letzteren Abhandlung ist auch die Abbildung des Apparats beigefügt).

Stickstoffoxydul.

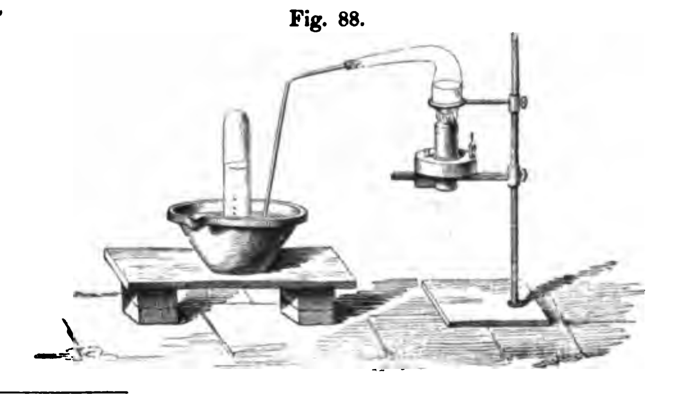
Formel NO oder $'N_2O$. — In 100: Stickstoff 63,63, Sauerstoff 36,37. — Specif. Gewicht, gefunden: 1,527, berechnet: 1,5241 oder 1,375. — 2 Vol. = 1 Aeq., also Aequivalentvolumen: 2.

2 Vol.: (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffgas . . .	1,9426	oder	1,750
1 Vol.: (1 Aeq.-Vol.) Sauerstoffgas . . .	1,1056	„	1,000
2 Vol.: (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffoxydulgas .	3,0482	„	2,750.

Das Stickstoffoxydulgas wurde von Priestley im Jahre 1776 entdeckt; Davy ermittelte seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung.

Man stellt sich das Gas fast immer durch Erhitzen eines Salzes, des salpetersauren Ammoniaks: H_3N, NO_5, HO in einer Retorte oder in einem Kolben dar *). Der in Figur 88 abgebildete Apparat kann dazu

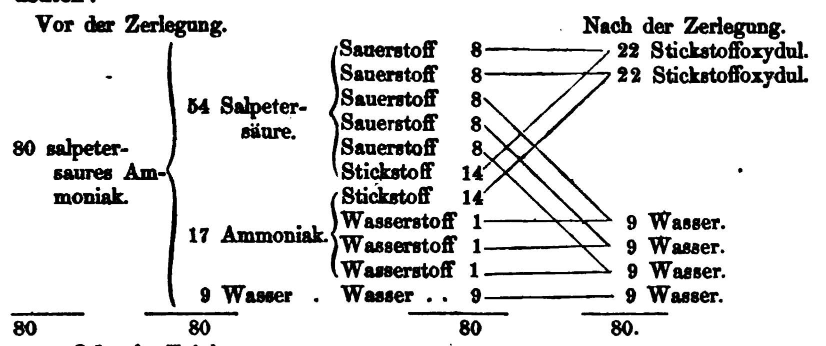
Fig. 88.



*) Zur Bereitung des Salzes trägt man zerstossenes kohlensaures Ammoniak in mit etwas Wasser verdünnte, reine, chlorfreie Salpetersäure ein, so lange noch dadurch Aufbrausen verursacht wird, und setzt zuletzt noch einen kleinen

benutzt werden, indess eignet sich die zerstreute Wärme eines Kohlenbeckens besser zum Erhitzen, als die Hitze einer Spirituslampe. Bei einer Temperatur von ohngefähr 170° C. fängt das geschmolzene Salz an zu sieden und wird dabei völlig in Stickstoffoxydul und Wasserdampf zerlegt.

Die Art und Weise der Zerlegung wird am besten durch das folgende Schema erläutert, in welchem die Zahlen Aequivalentgewichte bedeuten:



Oder in Zeichen: —

in Aequivalenten: H_3N, $HO + NO_5 = 2\ NO$ und $4\ HO$.

in Volumatomen: $'H_6'N_2$, $'H_2O + 'N_2O_5 = 2\ 'N_2O$ und $4\ 'H_2O$.

Man wird bemerken, dass die Zersetzung darin besteht, dass die drei Aequivalente Wasserstoff des Ammoniaks durch 3 Aeq. Sauerstoff der Salpetersäure verbrannt werden, das heisst, sich mit drei Aequivalenten Sauerstoff der Salpetersäure verbinden und Wasser bilden, während die 2 Aequivalente Stickstoff aus dem Ammoniak und der Salpetersäure mit den beiden übrigen Aequivalenten Sauerstoff der Salpetersäure sich zu Stickstoffoxydul vereinigen.

Das ganze Salz erleidet die Zersetzung, es bleibt Nichts in der Retorte zurück. Wegen der Wärmeentwickelung, von welcher diese Zersetzung, diese Verbrennung begleitet ist, muss man dabei das Kohlenbecken oder die Lampe so weit von dem Gefässe entfernt halten, dass immer nur ein gelindes Sieden stattfindet. Lässt man die Temperatur hoch steigen, so wird das Sieden stürmisch, das Gefäss füllt sich mit weissen Dämpfen an, welche einen reizenden Geruch besitzen, und das entweichende Gas ist fast nur Stickstoffgas. Auch kann in diesem Falle die Zersetzung unter heftiger Explosion erfolgen.

Zum Auffangen des Gases muss man Wasser von ohngefähr 30° C. anwenden, da kaltes Wasser dasselbe in reichlicher Menge absorbirt.

Ueberschuss davon hinzu. Die Auflösung wird verdampft, bis ihr Siedepunkt über 120° C. zu steigen anfängt, und ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt. Nach dem Erkalten bildet das Salz einen festen Kuchen, welcher in Stücke zerschlagen wird.

Ein Pfund des Salzes liefert ohngefähr 4 Cubikfuss Gas; 1 Gran einen Cubikzoll. War das angewandte Salz nicht frei von Chlorammonium, so ist dem Gase Chlorgas beigemischt.

Beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure (Säure von 1,2 specif. Gewicht mit gleichviel oder noch etwas mehr Wasser verdünnt) soll, nach Grotthuss und Pleischl, ebenfalls ganz reines Stickstoffoxydulgas erhalten werden.

Mehrere leicht oxydirbare Körper, z. B. Schwefelleber, feuchte Eisenfeilspähne, Schwefeleisen, Schwefligsäure-Salze entziehen dem Stickstoffoxydgase die Hälfte seines Sauerstoffs, so dass Stickstoffoxydul zurückbleibt.

Das Stickstoffoxydulgas ist farblos und besitzt keinen auffallenden Geruch und Geschmack. Es kann zwei bis drei Minuten lang ohne Unbequemlichkeit eingeathmet werden, und wenn das Gas keine Spur von Stickstoffoxydgas oder Chlor enthält, auch nicht mit atmosphärischer Luft gemengt ist, und wenn die Lungen vor dem Einathmen gut von Luft entleert sind, so erzeugt es einen angenehmen Zustand von Gedankenirre oder Berauschung, der oft von grosser Aufregung begleitet ist, eine Minute oder zwei Minuten anhält und dann ohne nachtheilige Folgen verschwindet. Das Gas von anderthalb bis zwei Unzen (45 bis 60 Grm.) salpetersaurem Ammoniak ist für eine Dosis hinreichend. Man athmet es aus einem Schlauche von der Grösse einer Rindsblase ein, der mit einer zollweiten hölzernen Röhre versehen ist. Das Volumen des Gases vermindert sich rasch während des Einathmens und endlich bleiben nur wenige Cubikzolle davon zurück. Es war Davy, welcher diese aufregende Wirkung des Gases zuerst beobachtete und es wurde in Folge davon dem Gase der Name Lustgas gegeben. Ein in das Gas gesperrtes Thier stirbt bald in Folge der fortgesetzten Wirkung der Berauschung.

Körper, welche in der atmosphärischen Luft brennen, brennen in diesem Gase mit erhöhtem Gase, wenn man sie hinreichend stark erhitzt in dasselbe bringt. Eine eben ausgeblasene Kerze mit glimmendem Dochte entzündet sich darin wieder wie in Sauerstoffgas, weshalb es mit diesem Gase verwechselt werden kann (Seite 2), und brennender Phosphor brennt darin mit fast demselben Glanze wie in Sauerstoffgas. Brennender Schwefel, wenn er nicht stark erhitzt ist, verlischt darin, aber stark erhitzt, verbrennt er wie in Sauerstoffgas, ein Beweis, dass derselbe nur in höherer Temperatur im Stande ist, dem Gase den Sauerstoff zu entziehen.

Mit dem gleichen Volumen Wasserstoffgas giebt das Gas ein Gemenge, welches mit Heftigkeit verpufft, wenn es durch eine Flamme oder durch den elektrischen Funken entzündet wird und in welchem auch Platinschwamm, unter Erglühen, die Bildung von Wasser veranlasst. Andere brennbare Gase, namentlich Kohlenwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und Kohlenoxydgas werden ebenfalls durch den Sauerstoff des Gases verbrannt. Kalium oxydirt sich in dem Gase mit Zurücklassung eines dem Volumen des Gases gleichen Volumen Stick-

stoffgases (siehe unten). Lässt man das Gas durch eine rothglühende Porzellanröhre gehen, so liefert es Sauerstoffgas, Stickstoffgas und salpetrige Dämpfe.

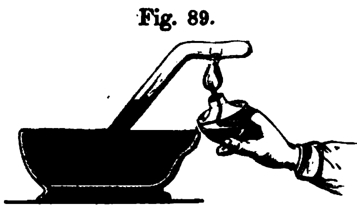
Kaltes Wasser absorbirt das Gas in reichlicher Menge; nach Saussure nehmen 100 Vol. Wasser 76 Vol. Gas auf. Die entstandene Lösung soll süsslich schmecken, wirkt aber nicht erregend.

Durch Druck und Kälte lässt sich das Gas zu einer Flüssigkeit verdichten, ja selbst zum Erstarren bringen. Dumas (Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. 68, S. 224) benutzte zur Verdichtung den Condensations-Apparat von Natterer (siehe im ersten Theile). Bei 0° bedarf es, nach Faraday, eines Druckes von mehr als 30 Atmosphären, bei — 40° eines Druckes von 10 Atmosphären, um es zu verflüssigen, das heisst, bei jener Temperatur muss man es auf $^1/_{30}$, bei dieser auf $^1/_{10}$ zusammendrücken, um es in Flüssigkeit zu verwandeln. Bei — 77° ist die Tension (Spannkraft) des flüssigen Gases 7 Atmosphären. Der Siedepunkt des verflüssigten Gases liegt unter gewöhnlichem Luftdrucke sehr constant bei — 87°,9 C.; bei dieser Temperatur beträgt daher die Tension eine Atmosphäre. Der Erstarrungspunkt liegt bei ohngefähr — 100° C. (Faraday, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 56, S. 157). Oeffnet man den Hahn des Gefässes, in welchem sich das flüssige Stickstoffoxydul befindet, so gefriert der zuerst entweichende Theil, in Folge der starken Erkältung durch Verdunstung, der übrige bleibt flüssig. Der erstarrte Theil gleicht in Masse dem Schnee, schmilzt auf der Hand, verdampft plötzlich und hinterlässt eine Brandwunde. Der flüssige Theil hält sich in Glasgefässen über eine halbe Stunde lang, selbst bei Luftzutritt. Die Flüssigkeit ist farblos, sehr beweglich, jeder Tropfen erzeugt auf der Hand eine Brandwunde. Metalle, welche man in dieselbe eintaucht, bringen ein Zischen hervor, wie glühendes Eisen in Wasser. Kalium schwimmt darauf, ohne Wirkung auszuüben; Kohle, Schwefel, Phosphor und Jod wirken ebenfalls nicht. Glühende Kohle schwimmt auf der Flüssigkeit und brennt mit lebhaftem Glanze fort. Aether und Alkohol mischen sich damit; Schwefelsäure und Salpetersäure werden sogleich fest. Auch Wasser gefriert sogleich, verursacht aber dabei eine so lebhafte Verdampfung, dass plötzlich Explosion stattfindet (Dumas a. a. O.). Man benutzt das flüssige Stickstoffoxydul oder das Gemenge aus starren und Aether zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen. Faraday giebt an, dass ein Bad aus flüssiger Kohlensäure sich gegen das flüssige Stickstoffoxydul wie ein heisses Bad verhält, indem darin das letztere augenblicklich in lebhaftes Sieden kommt.

Die Zusammensetzung des Gases lässt sich mit Hülfe von Kalium auf folgende Weise leicht ermitteln, sie wurde auf diese Weise zuerst von Gay-Lussac ermittelt. Man bringt eine gemessene Menge des Gases über Quecksilber in die gekrümmte Röhre Fig. 89 (a. folgd. S.), schiebt ein Stück Kalium, das an einem Eisendrahte befestigt ist, in den gekrümmten Theil und erhitzt es mit der Spirituslampe. Unter lebhaftem

Erglühen zersetzt das Kalium das Gas, nimmt den Sauerstoff auf und lässt Stickstoffgas zurück. Im Momente der Zersetzung wird die Röhre heftig erschüttert, man muss sie deshalb sehr fest mit der Hand halten, damit sie nicht aus dem Quecksilber herausgeschleudert werde. Misst man nach beendetem Versuche und nach erfolgter Abkühlung das zurückbleibende Gas, so zeigt sich sein Volumen unverändert, woraus folgt, dass 1 Vol. Stickstoffoxydulgas genau 1 Vol. Stickstoffgas enthält.

Fig. 89.



Das specifische Gewicht des Stickstoffoxydulgases, das Gewicht von 1 Vol. des Gases ist, wie oben gesagt, gefunden worden . . . 1,5270
Zieht man davon ab das Gewicht von 1 Vol. Stickstoffgas . . 0,9713

so bleibt 0,5557

für das Gewicht des in 1 Vol. des Gases enthaltenen Sauerstoffs. Dies ist fast genau: $\frac{1,10563}{2} = 0,5528$, das Gewicht von $^1/_2$ Volum Sauerstoffgas.

1 Vol. Stickstoffoxydul enthält daher:

1 Vol. Stickstoffgas . . . 0,9713
$^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas . . 0,5528

und das berechnete specif. Gewicht des Gases ist . 1,5241.

Es hat bei der Vereinigung eine Verdichtung in dem Verhältnisse von 3 : 2 stattgefunden.

Der Procentgehalt an Stickstoff berechnet sich hieraus zu 63,73, denn 1,524 : 0,9713 = 100 : 63,73, und es besteht hiernach das Gas in 100 aus

Stickstoff . . 63,73
Sauerstoff . . 36,27

100,00,

während sich aus den geltenden Aequivalenten des Stickstoffs und Sauerstoffs die Zusammensetzung in 100 berechnet zu

Stickstoff . . 63,63
Sauerstoff . . 36,37

100,00.

Auch in dem Eudiometer, mit Hülfe von Wasserstoffgas, lässt sich die Zusammensetzung ermitteln. Angenommen, man habe in das Eudiometer gebracht:

100 Vol. Stickstoffoxydul
150 „ Wasserstoffgas

250 Vol.

man lasse dann den elektrischen Funken durchschlagen und messe dann das Volumen wieder, so wird es 150 Vol. betragen; 100 Vol. sind also verschwunden. Wären Stickstoffgas und Sauerstoffgas in dem Gase nur gemengt, wie in der atmosphärischen Luft, nicht chemisch verbunden, so würde $^1/_3$ des verschwundenen Volumens aus Sauerstoff bestehen. Das ist aber nicht der Fall, man muss deshalb direct die Menge des Wasserstoffs ermitteln, welche zur Verbrennung des Sauerstoffs diente. Dies geschieht auf die Weise, dass man die Menge des Wasserstoffs bestimmt, welche nach der Verpuffung noch übrig geblieben ist. Man bringt 50 Vol. Sauerstoffgas in das Eudiometer, so dass das Gesammtvolumen des Gasgemisches 200 Vol. beträgt, und lässt nun nochmals den elektrischen Funken hindurch schlagen. Nach der Verpuffung wird man das Gemisch auf 125 Vol. vermindert finden, sind also 75 Vol. verschwunden, von denen 50 Vol. auf Wasserstoffgas und 25 Vol. auf Sauerstoff kommen. In den 150 Vol. Gas, welche nach der ersten Verpuffung zurückblieben, waren also noch 50 Vol. Wasserstoff enthalten, und es bleiben also für Stickstoffgas 100 Vol. Da nun im Anfang 150 Vol. Wasserstoffgas zugesetzt worden waren, so sind 100 Vol. durch den Sauerstoff des Stickstoffoxyduls verbrannt worden und 100 Vol. dieses Gases sind daher gebildet aus 100 Vol. Stickstoffgas und 50 Vol. Sauerstoffgas.

Stickstoffoxyd.

Formel: NO_2 oder $'N_2O_2$. — Aequivalent: 30 oder 375. — In 100: Stickstoff 46,66, Sauerstoff 53,34. — Specif. Gewicht, berechnet aus dem specifischen Gewichte des Stickstoffgases und Sauerstoffgases: 1,03845, berechnet aus dem Aequivalente 1,0365 oder 0,9375. — 4 Vol. = 1 Aeq.; also Aequivalentvolum: 4.

2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffgas . . .	1,9426 oder	1,75
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Sauerstoffgas . . .	2,2112 „	2,00
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffoxydgas . .	4,1538 oder	3,75.

Das Stickstoffoxyd ist ein Gas. Es wird bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle und mehrere andere oxydirbare Körper frei und scheint zuerst von Hales, dem Vater der pneumatischen Chemie, aufgefangen worden zu sein; Priestley, welcher zuerst seine Eigenschaften genau studirte, nannte es Salpetergas.

Man verschafft sich das Stickstoffoxydgas leicht durch Einwirkung einer Salpetersäure von 1,200 specif. Gewicht auf in Stücke zerschnittenes Kupferblech. Zur Entwickelung, welche schon ohne Anwendung von Wärme erfolgt, dient der, auch zur Darstellung von Wasserstoffgas benutzte Apparat Fig. 90 (auf folgd. Seite). Das Gas kann ohne bedeutenden Verlust über Wasser gesammelt und aufbewahrt werden.

1 Aeq. Salpetersäure: NO_5 tritt bei diesem Processe 3 Aeq. Sauerstoff an 3 Aeq. Kupfer ab, und Stickstoffoxyd NO_2 wird frei. Die 3 Aeq. Kupferoxyd verbinden sich mit 3 Aeq. Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd, dessen Auflösung eine blaue Farbe besitzt.

Fig. 90.

In Zeichen:

in Aequivalenten: $4\ NO_5$ und $3\ Cu$ geben: $3\ (CuO, NO_5)$ und NO_2,

in Volum-Atomen: $4\ {}'N_2O_5$ und $3\ Cu$ geben: $3\ (CuO, {}'N_2O_5)$ und ${}'N_2O_2$.

Das folgende Schema, in welchem die Zahlen Aequivalentgewichte bedeuten, erläutert die Zerlegung.

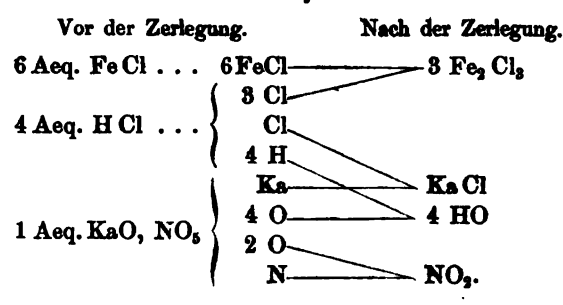
Vor der Zerlegung.				Nach der Zerlegung.
		Stickstoff . . .	14	30 Stickstoffoxyd.
		Sauerstoff . . .	8	
		Sauerstoff . . .	8	
54	Salpetersäure	Sauerstoff . . .	8	
		Sauerstoff . . .	8	
		Sauerstoff . . .	8	
31,7	Kupfer	Kupfer	31,7	
54	Salpetersäure	Salpetersäure .	54	93,7 salpeters. Kupferoxyd.
31,7	Kupfer	Kupfer	31,7	
54	Salpetersäure	Salpetersäure .	54	93,7 salpeters. Kupferoxyd.
31,7	Kupfer	Kupfer	31,7	
54	Salpetersäure	Salpetersäure .	54	93,7 salpeters. Kupferoxyd.
311,1			311,1	311,1.

Soll das Gas rein erhalten werden, so ist es durchaus erforderlich, dass die Salpetersäure nicht stärker sei als angegeben und dass keine Temperaturerhöhung bei der Einwirkung stattfinde; im anderen Falle giebt die Säure mehr als 3 Aeq. Sauerstoffgas ab und es mischt sich dem Gase Stickstoffgas bei.

Anstatt des Kupfers kann man auch Quecksilber anwenden, aber dann muss man etwas erwärmen. Sehr reines Stickstoffoxyd tritt auf, wenn man Salpeter mit einer sauren Auflösung von Eisenchlorür erwärmt; der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$6\ FeCl, KaO, NO_5$ und $4\ HCl$ geben: $3\ Fe_2Cl_3, KaCl, 4\ HO$ und NO_2

oder:



Um das Gas auf diese Weise darzustellen, theilt man eine gewisse Menge Salzsäure in zwei gleiche Theile, in dem einen Theile löst man Eisenfeilspähne oder eiserne Nägel, um ihn in eine Lösung von Eisenchlorür zu verwandeln; dann mischt man den anderen Theil bei und in dieses Gemisch schüttet man den Salpeter (Regnault).

Das Stickstoffoxydgas ist farblos, und alle Versuche, dasselbe zu einer Flüssigkeit zu verdichten, sind bis jetzt erfolglos gewesen. Die am meisten charakteristische Eigenschaft desselben ist, dass es, sobald es mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff zusammenkommt, rothe, saure Dämpfe von Untersalpetersäure, sogenannte salpetrige Dämpfe bildet, indem es sich direct mit dem Sauerstoff verbindet. Aus diesem Grunde lässt sich das Gas nicht einathmen; bei dem Versuche, es einzuathmen, zieht sich die Glottis krampfhaft zusammen. Das Gas selbst reagirt nicht sauer, wie man zeigen kann, wenn man es über Quecksilber auffängt und Lackmustinctur dazu bringt. Lässt man dann aber Luft hinzutreten, so erfolgt augenblicklich Röthung.

Das Gas enthält im gleichen Volumen eben so viel Sauerstoff als das Stickstoffoxydulgas, und auf dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff doppelt so viel Sauerstoff, aber die beiden Elemente sind darin inniger verbunden als im Stickstoffoxydul, der Sauerstoff wird deshalb im Allgemeinen weniger leicht an brennbare Körper abgegeben. Eine brennende Kerze und brennender Schwefel verlöschen in dem Gase. Ein Gemenge aus dem Gase und Wasserstoffgas wird nicht durch den elektrischen Funken oder durch eine Flamme zum Explodiren gebracht, es färbt aber die Flamme des in der Luft brennenden Wasserstoffgases grünlich. Phosphor kann in dem Gase geschmolzen werden, ohne sich zu entzünden, aber wird der Phosphor brennend in dasselbe gebracht, so brennt er mit starkem Glanze fort. Auch stark glühende Kohle fährt darin mit verstärkter Lebhaftigkeit fort zu brennen.

Einige der leicht oxydirbaren Metalle, wie Zink, Eisen und einige andere leicht oxydirbare Körper entziehen dem Gase die Hälfte Sauerstoff und verwandeln es in Stickstoffoxydul (siehe dies). Bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht zugleich Ammoniak. Mengt man 2 Vol. des Gases mit 1 Vol. Schwefligsäuregas, so werden bei Gegenwart von Wasser nach einigen Stunden Schwefelsäure und Stickstoffoxydul gebildet

(Pelouze). Erhitzt man Kalium in dem Gase, so oxydirt sich das Metall und es bleibt Stickstoffgas zurück. Leitet man das Gas über glühende Metalle, z. B. über glühendes Kupfer, so findet dieselbe Zersetzung statt.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) absorbirt das Stickstoffoxydgas vollständig, indem sie sich dunkel, fast schwarz färbt. Man benutzt deshalb eine solche Auflösung, um das Stickstoffoxyd aus einem Gasgemenge zu entfernen. Beim Kochen entlässt die Flüssigkeit den grössten Theil des Gases.

Alle auflöslichen Eisenoxydulsalze und die denselben entsprechenden Chlorüre, Bromüre u. s. w. haben dieselbe Eigenschaft, und das Stickstoffoxydul bleibt mit dem Eisenoxydul verbunden, wenn man aus diesen Lösungen unauflösliche Eisensalze niederschlägt, z. B. durch phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanür oder wenn man das Oxydul durch Kali fällt. Peligot fand, dass in diesen Verbindungen das Stickstoffoxyd in einem bestimmten Verhältnisse enthalten sei, nämlich 1 Aeq. Stickstoffoxyd auf 4 Aeq. Eisenoxydul; dies ist gerade so viel, als erforderlich wäre, um das Eisenoxydul durch den Sauerstoff des Stickstoffoxyds in Eisenoxyd umzuändern. Giebt man zu einer Auflösung eines Eisenoxydulsalzes Salpetersäure, so färbt das entweichende Stickstoffoxyd die Auflösung ebenfalls dunkel, bis das Oxydul vollständig in Oxyd umgewandelt ist.

Leitet man Stickstoffoxydgas in sehr verdünnte Salpetersäure, z. B. in Säure von 1,15 specif. Gewicht, so findet keine Wechselwirkung statt, ist aber die Säure concentrirter, so erfolgt, wie die Farbenveränderung beweist, wechselseitige Zersetzung. Säure von 1,25 specif. Gewicht färbt sich blau, Säure von 1,35 specif. Gewicht nimmt eine grüne Farbe an, Säure von 1,45 specif. Gewicht wird gelb, Säure von noch höherem specifischen Gewicht braun gefärbt. Die gelb und braungefärbten Säuren enthalten Untersalpetersäure (NO_2 und $2\,NO_5$ geben $3\,NO_4$), die blaugefärbte Säure enthält salpetrige Säure ($2\,NO_2$ und NO_5 geben $3\,NO_3$), in der grünen Säure sind sowohl Untersalpetersäure als salpetrige Säure vorhanden. Der Einfluss, welchen der Wassergehalt hierbei ausübt, ergiebt sich aus dem, was Seite 154 über das Verhalten des Wassers gegen Untersalpetersäure gesagt worden ist.

Mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und mehreren anderen Säuren geht das Stickstoffoxyd Verbindungen ein, welche später besprochen werden sollen.

In früherer Zeit wurde das Stickstoffoxydgas als eudiometrische Substanz, als Mittel zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft angewandt (Seite 112). Ohngeachtet aber das Gas aus irgend einem Gasgemenge den freien Sauerstoff vollständig wegnimmt, kann es doch nicht mit Erfolg benutzt werden, weil die Verminderung des Volumens, welche es bewirkt, keinen sicheren Anhaltspunkt giebt zur Bestimmung der Menge des verschwundenen Sauerstoffgases. Das Stickstoffoxyd kann sich näm-

lich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden; ein Aequivalentvolumen, oder 4 Volumina des Gases verbinden sich mit 1, 2 oder 3 Vol. Sauerstoff, indem salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Salpetersäure oder einige von diesen Verbindungen zugleich entstehen.

Das specif. Gewicht des Stickstoffoxydgases ist durch den Versuch zu 1,039 gefunden worden. Die Zusammensetzung lässt sich mittelst Kalium auf dieselbe Weise wie die des Stickstoffoxydulgases ermitteln. Nach der Zerlegung des Gases findet sich das Volumen desselben auf die Hälfte reducirt, so dass also 1 Volumen desselben $^1/_2$ Volumen Stickstoffgas enthält.

Zieht man vom specifischen Gewicht des Gases . . . 1,039

ab das halbe specif. Gewicht des Stickstoffgases $\left(\frac{971}{2}\right)$ . . 0,485

so bleibt . . 0,554,

was die Hälfte des specifischen Gewichts des Sauerstoffgases $\left(\frac{1,1056}{2}\right)$ ist.

1 Volum des Gases besteht also aus:

$^1/_2$ Vol. Stickstoffgas . .	0,4856
$^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas . .	0,5528
	1,0384.

Gleiche Volumina Stickstoffgas und Sauerstoffgas vereinigen sich daher zu Stickstoffoxydgas, ohne dass Verdichtung stattfindet. Das Volumen der Verbindung ist gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile. Dies zeigt sich stets, wenn gleiche Volumina gasförmiger Elemente sich verbinden.

Untersalpetersäure.

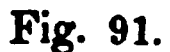
Formel: NO_4 oder N_2O_4. — Aequivalent: 46 oder 575. — In 100: Stickstoff 30,43, Sauerstoff 69,57. — Specif. Gewicht des Dampfes, berechnet, 1,5913 oder 1,44. — Aequivalentvolumen: 4.

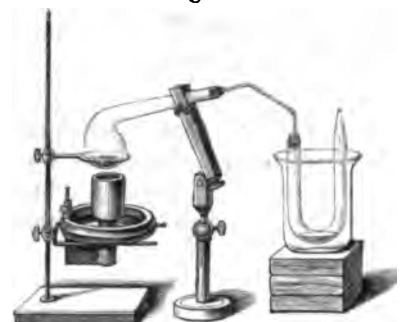
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffgas	1,9426	oder	1,75
4 Vol. (4 Aeq.-Vol.) Sauerstoffgas	4,4225	„	4,00
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Untersalpetersäuredampf	6,3651	oder	5,75.
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffoxydgas . .	4,1538	oder	3,75
2 Vol. (2 Aeq.-Vol.) Sauerstoffgas	2,2112	„	2,00
4 Vol. Untersalpetersäuredampf	6,3650	oder	5,75.

Die Untersalpetersäure macht den grössten Theil der rothen Dämpfe aus, welche sich beim Zusammentreffen von Stickstoffoxydgas und atmosphärischer Luft bilden; sie entsteht immer, wenn Stickstoffoxydgas mit einem Ueberschuss von Sauerstoffgas zusammenkommt.

Dulong erhielt zuerst die Säure als grünliche Flüssigkeit, welche beim Umgiessen gelb ward, indem er 4 Vol. Stickstoffoxydgas und 2 Vol. Sauerstoffgas, gemengt durch eine auf — 20⁰ C. erkältete Röhre, leitete. Peligot zeigte später, dass die Säure hierbei farblos, starr krystallinisch auftritt, wenn man die Gase vollkommen trocken anwendet. (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 327.)

Am bequemsten stellt man sich die Säure, nach Gay-Lussac's Vorgange, durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd dar. Das Salz entlässt bei anfangender Glühhitze alle Salpetersäure, zersetzt in Sauerstoff und Untersalpetersäure (PbO, NO_5 giebt PbO und O und NO_4). Man schüttet dasselbe, gepulvert und vollkommen ausgetrocknet — es verknistert sonst stark — in eine kleine Retorte von strengflüssigem Glase oder in eine Verbrennungsröhre und verbindet damit eine Uförmige Röhre, welche in ein geräumiges Gefäss zu stehen kommt, worin sich eine Kältemischung (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee, oder Glaubersalz und Salzsäure) befindet. Figur 91 zeigt die Zusammenstellung des Apparats, bei Anwendung einer kleinen Retorte; wird eine Röhre benutzt, so dient zum Erhitzen derselben der bekannte kastenförmige Ofen. Grössere Mengen des Salzes werden in einer beschlagenen Retorte zersetzt, das heisst in einer Retorte, deren Bauch durch wiederholtes Aufstreichen von dünnem Lehmbrei einen Ueberzug von Lehm erhalten hat*). Eine solche Retorte kann dann direct über Kohlenfeuer erhitzt werden. Auch bei dieser Darstellungsweise der Untersalpetersäure fand Peligot, dass der flüssige Zustand des Products durch die Gegenwart einer geringen Menge von Wasser bedingt werde, dass man ein starres Product erhalte, wenn man die Vorlage wechsele. Es resultirt gewöhnlich zuerst eine grünliche, dann eine farblose Flüssigkeit, zuletzt eine reichliche Menge krystallisirter Verbindung.


Fig. 91.



Wenn man die rothe rauchende Salpetersäure, welche ein Gemenge aus Salpetersäurehydrat und Untersalpetersäure ist (S. 158), in einer Retorte gelinde erwärmt und die Dämpfe in eine erkältete Vorlage oder Röhre treten lässt, so verdichten sie sich darin, nach Mitscherlich, zu zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, von denen die untere eine Auflösung

*) Man setzt zweckmässig dem Wasser, womit man den Lehm anrührt, ein wenig kohlensaures Natron oder Borax zu, welche in höherer Temperatur als Bindemittel wirken.

von Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat, die obere eine salpetersäurehaltige Untersalpetersäure ist. Die letztere kann in gelinder Wärme abdestillirt werden. Entfernt man daraus durch wiederholte und unterbrochene (fractionirte) Destillationen die letzten Antheile von vorhandener Salpetersäure, so erhält man in der auf — 20° C. erkälteten Vorlage oder Röhre die krystallisirte Verbindung. (Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 22, S. 21.)

Dass bei dem Einleiten von Stickstoffoxydgas in Salpetersäure Untersalpetersäure entsteht, ist S. 186 besprochen worden.

Die tropfbare Säure Dulong's ist, nach diesem Chemiker, bei — 20° C. farblos, bei — 10 bis 0° blassgelb; sie wird in höherer Temperatur immer dunkler gelb und siedet bei 28° C. Das specif. Gewicht ist 1,451, das des Dampfes 1,62. Die von Peligot und Fritzsche erhaltene Säure ist, wie gesagt, bei — 10° starr krystallinisch. Der Erstere giebt den Schmelzpunkt zu — 9°, den Siedpunkt constant zu + 22° C., der Letztere den Schmelzpunkt zu 13,5° C. an. Beide erwähnen, dass die geschmolzene Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine orangegelbe Flüssigkeit darstellt, weit unter den Schmelzpunkt der starren Säure erkältet werden müsse, um wieder zu erstarren.

Die Säure wirkt ausnehmend ätzend und färbt, wie die Salpetersäure, die Haut (überhaupt stickstoffhaltige Substanzen) gelb. Die rothe Farbe ihres Dampfes, welcher einen eigenthümlichen süsslichen Geruch besitzt, wird bei niederer Temperatur blässer, beim Erwärmen dunkler, so dass ein beträchtliches Volumen in hoher Temperatur ganz undurchsichtig ist. Dieser Dampf ist es, an welchem Brewster beobachtete, dass er in dem Spectrum eines durch ihn gehenden Lichtstrahles so viele dunkle Linien erzeugte (Theil I.). Eine mässige Rothglühhitze zersetzt ihn nicht; die Untersalpetersäure scheint die in hoher Temperatur beständigste Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff zu sein.

Wird Stickstoffoxydgas durch flüssige Untersalpetersäure geleitet, so färbt sie sich erst grün, dann blaugrün, indem salpetrige Säure gebildet wird. Tröpfelt man Wasser in dieselbe, während sie stark abgekühlt wird, so färbt sie sich rothgelb, dann grün, dann blau und zuletzt wird sie farblos. Die Säure zerfällt hierbei, wie schon Seite 142 oder 154 angegeben wurde, in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure (2 NO_4 liefern NO_5 und NO_3). Wird die Säure nicht abgekühlt oder erwärmt man nachträglich, so findet lebhafte Entwickelung von Stickstoffoxydgas statt, in Folge der Zersetzung der entstandenen salpetrigen Säure (3 NO_3 können geben NO_5 und 2 NO_2; siehe übrigens unten bei salpetriger Säure). Die bis zur Farblosigkeit mit Wasser verdünnte Säure giebt noch viel Stickstoffoxydgas, wenn man Platindraht und eckige pulverige Körper in dieselbe bringt, und selbst nach dem Erhitzen bis zum Kochen findet sich in der Flüssigkeit neben Salpetersäure noch salpetrige Säure, wie übermangansaures Kali, chromsaures Kali und Jodkalium und Stärkemehl anzeigen. Die Lösungen des übermangansauren Kalis und des

chromsauren Kalis werden nämlich durch reine Salpetersäure nicht verändert, während die erstere durch salpetrige Säure und Stickstoffoxyd, in Folge von Desoxydation, entfärbt, die letztere grün gefärbt wird, und giebt man zu reiner verdünnter Salpetersäure, welche mit etwas Stärkemehl versetzt ist, eine Lösung von Jodkalium, so entsteht keine Färbung, während bei Vorhandensein von salpetriger Säure und Stickstoffoxyd sogleich, durch frei werdendes Jod, eine indigblaue Färbung hervorgerufen wird (Seite 176).

Oxydirbare Körper werden durch Untersalpetersäure mit grosser Heftigkeit oxydirt. Glühende Kohle und stark erhitzter Phosphor verbrennen in ihrem Dampfe.

Mit den Basen bildet die Untersalpetersäure keine Salze, sondern sie wird beim Zusammentreffen mit denselben auf dieselbe Weise wie durch Wasser zerlegt; es entstehen nämlich Salpetersäure- und Salpetrigsäure-Salze. Peligot (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 338) giebt zwar an, untersalpetersaures Bleioxyd von der Formel: $2\,PbO, NO_4 + HO$ erhalten zu haben; das Salz kann aber auch als ein Doppelsalz von salpetrigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Bleioxyd betrachtet werden.

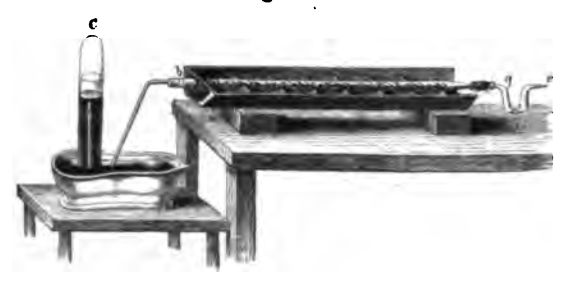
Weil die Existenz von Untersalpetersäure-Salzen mindestens zweifelhaft ist, so wird die Untersalpetersäure von mehreren Chemikern nicht für eine besondere Säure und besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs gehalten. Berzelius nahm dieselbe zuerst für salpetrige Salpetersäure (NO_3, NO_5) und viele andere Chemiker pflichteten dieser Ansicht bei. Fritzsche, welcher fand, dass durch Wasser aus der Verbindung die salpetrige Säure deplacirt werden könne (siehe oben), änderte den Namen in salpetersaure salpetrige Säure (salpetersaure Salpetrichtsäure). Durch die Entdeckung einer Verbindung des Stickstoffoxyds mit Schwefelsäure veranlasst, hielt später Berzelius die fragliche Verbindung für ein dem schwefelsauren Stickstoffoxyd analog zusammengesetztes salpetersaures Stickstoffoxyd. Wie das schwefelsaure Stickstoffoxyd durch Wasser zerlegt wird in Schwefelsäure, welche bei dem Wasser zurückbleibt, und in Stickstoffoxyd, welches als Gas entweicht, so wird, nach Berzelius, auch das salpetersaure Stickstoffoxyd durch Wasser zerlegt in Salpetersäure und Stickstoffoxyd; aber beide wirken, sobald sie im Wasser zusammentreffen, auf einander, wie Seite 186 angeführt; es entsteht salpetrige Säure ($2\,NO_2$ und NO_5 können geben $3\,NO_3$). Während also beide Körper im wasserfreien Zustande keine Wirkung auf einander ausüben, zersetzen sie sich hiernach gegenseitig beim Zusammentreffen mit Wasser. Berzelius meint, dass das Glied NO_4 in der Oxydationsreihe des Stickstoffs vertreten werde durch das erwähnte salpetersaure Stickstoffoxyd, dass es also in der Oxydationsreihe des Stickstoffs eine ähnliche Rolle spiele, wie das Manganoxyduloxyd in der Oxydationsreihe des Mangans. Es ist indess schwer zu glauben, dass Stickstoffoxyd und Salpetersäure, ohne auf einander zu wirken, zusammentreffen können, und wenn man selbst die in der Kälte entstehende, krystallinische Verbindung für ein mit der

Untersalpetersäure polymeres salpetersaures Stickstoffoxydgas halten wollte, müsste man sich doch wohl eine Zersetzung, welche hier in einer Umsetzung der Elemente bestehen würde, bei dem Erwärmen denken, etwa so wie durch Wärme das salpetersaure Eisenoxydul eine Zersetzung erleidet. Vielleicht deutet die Farbenveränderung und das schwierige Erstarren der geschmolzenen Verbindung eine solche Umsetzung der Atome an. Schwefelsäure und Stickstoffoxyd können eine Verbindung mit einander eingehen, weil kein Grund zur gegenseitigen Zersetzung vorhanden ist; ebenso können sich möglicherweise Stickstoffoxyd und salpetrige Säure oder Untersalpetersäure und Salpetersäure vereinigen, und selbst eine Verbindung von salpetriger Säure und Salpetersäure wird eher entstehen können, als eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Salpetersäure. Wird sich ein mangansaures Manganoxydul, welches polymer wäre mit Mangansuperoxyd, darstellen lassen? ich glaube, nein. Weil nun das Glied NO_4 in der Oxydationsreihe des Stickstoffs doch existirt, so mag der in Rede stehende Körper für NO_4, für Untersalpetersäure, bis auf Weiteres gehalten werden. Der Name thut nichts zur Sache. Auch muss man sich erinnern, dass nicht die wasserfreien Säuren, sondern die Hydrate der Säuren die Eigenschaften besitzen, welche wir im Allgemeinen an den Säuren zu sehen gewohnt sind. Die wasserfreien Säuren erscheinen meistens als indifferente Substanzen und können gewisse Verbindungen eingehen, die nicht Salze sind. Dass die Verbindung NO_4 eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs sei, dafür spricht auch, dass sie in organischen Körpern häufig an die Stelle des Wasserstoffs gebracht werden kann. Lässt man nämlich auf manche organische Körper ganz concentrirte Salpetersäure einwirken, so giebt diese sehr häufig 1 Aeq. Sauerstoff an 1 Aeq. Wasserstoff des Körpers ab, es entsteht also Wasser, und an die Stelle des auf diese Weise entfernten Wasserstoffs tritt dann die aus der Salpetersäure entstandene Verbindung NO_4. Man nennt die auf diese Weise entstehenden Verbindungen Nitroverbindungen und bezeichnet die Verbindung NO_4 in denselben durch das Zeichen X.

Das Verhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff in der Untersalpetersäure lässt sich aus dem specifischen Gewichte ihres Dampfes erkennen. Das specif. Gewicht des Dampfes ist zu 1,62 gefunden worden; zieht man ab das Gewicht von 1 Vol. Sauerstoffgas (1,1056), so bleibt 0,5144 für Stickstoffgas, was annähernd das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Stickstoffgas ist (0,4856). Es hat also eine Verdichtung in dem Verhältniss von $1^1/_2 : 1$, das ist von $3 : 2$ stattgefunden. Man muss sich dabei erinnern, dass das specif. Gewicht der leicht condensirbaren Gase, der Dämpfe, immer höher gefunden wird, als es sich aus der Zusammensetzung berechnet, weil sich dieselben dem Mariotte'schen Gesetze nicht völlig entsprechend verhalten. Das berechnete specif. Gewicht des Dampfes ist 1,5912, nämlich $0,4856 + 1,1056$. Da das Aequivalent der Verbindung durch die Formel NO_4 ausgedrückt wird, so enthält das Aequivalent 2 Vol. Stickstoffgas und 4 Vol. Sauerstoffgas und zwar verdichtet zu 4 Volumina.

Auch aus der Menge des Stickstoffs, welche eine gewogene Menge Untersalpetersäure bei der Zersetzung durch glühendes Kupfer giebt, lässt sich die Zusammensetzung der Säure ermitteln. Der dazu erforderliche Apparat gleicht im Allgemeinen dem zur Analyse der Salpetersäure angewandten Apparate (Seite 173). Fig. 92 zeigt die abgeänderte Einrichtung desselben.

Fig. 92.



Man lässt die Untersalpetersäure in der Uförmigen, an beiden Enden dünn ausgezogenen und gewogenen Glasröhre *efg* sich verdichten, schmilzt die ausgezogenen Enden der Röhre vor der Lampe zu und wägt sie wieder, um das Gewicht der Säure zu erfahren. Ehe man diese Röhre mit der, die Kupferdrehspähne enthaltenden Röhre *ab* verbindet, setzt man das hintere ausgezogene Ende der letzteren mit einem Gasentbindungs-Apparate in Verbindung, in welchem Kohlensäuregas entwickelt wird, und verdrängt so durch einen Strom Kohlensäuregas die Luft aus der Röhre. Die Befestigung der Uförmigen Röhre mit dieser Röhre wird dann sogleich durch Kautschuk und zwar so bewerkstelligt, dass die Spitze *g* derselben in diese hineintritt. Man erhitzt nun die Röhre *ab* ihrer ganzen Länge nach zum Glühen und drückt dann die Spitze *g* der Röhre, worin sich die Untersalpetersäure befindet, gegen die Wand der Röhre *ab*, um sie abzubrechen, wonach die Säure sogleich anfängt zu destilliren. Der Dampf der Säure giebt allen Sauerstoff an das Kupfer und Stickstoffgas gelangt in die Glasglocke oder Glasröhre *C* der Quecksilberwanne. Wenn alle Säure verdampft ist, bricht man auch die Spitze *c* der Uförmigen Röhre ab und verbindet dieselbe augenblicklich mit dem Apparate zur Entwickelung von Kohlensäure, um den Dampf, der sich noch in der Röhre befindet, zu verdrängen und das Stickstoffgas aus der Röhre *ab* vollständig nach *C* zu treiben. Das erhaltene Stickstoffgas wird dann, wie Seite 174 angegeben, gemessen und aus seinem Volumen das Gewicht berechnet (Regnault).

Salpetrige Säure.

Formel: NO_3 oder $'N_2O_3$. — Aequivalent: 38 oder 475. In 100: Stickstoff 36,84, Sauerstoff 63,16. —

Fritzsche und Peligot haben im Jahre 1840 gleichzeitig über die Darstellung der salpetrigen Säure gearbeitet und wir verdanken vorzüglich dem Ersteren die Kenntniss der Säure im isolirten Zustande. Die Säure ist eine tief blaue, höchst flüchtige Flüssigkeit; sie lässt sich nicht unzersetzt aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure abscheiden, ist also nicht auf diesem Wege zu erhalten; ihre Darstellung gründet sich darauf, dass Untersalpetersäure, wie schon oft erwähnt (Seite 189), durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure zerfällt, welche letztere abdestillirt werden kann und dass die unter verschiedenen Umständen entstehende grün oder blau gefärbte Salpetersäure, welche ein Gemenge ist von Salpetersäurehydrat, Untersalpetersäure und salpetriger Säure (Seite 186), beim Erwärmen ebenfalls zuerst salpetrige Säure entlässt.

Wenn man, nach Fritzsche (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 22, S. 14), zu der Flüssigkeit, welche durch gelindes Erwärmen der rothen rauchenden Salpetersäure und Rectification des Destillats bei höchst gelinder Wärme, in einer stark erkälteten Vorlage erhalten wird und welche vorzugsweise aus Untersalpetersäure besteht (Seite 188), Wasser in solcher Menge setzt, dass auf 2 Aeq. derselben (92 Theile) etwas mehr als 5 Aeq. Wasser (45 Theile) kommen, und zwar so, dass man das Wasser durch eine spitz ausgezogene Glasröhre tropfenweise in die bewegte und durch Einstellen in ein Gemisch aus Schnee und Kochsalz stark erkältete Flüssigkeit fallen lässt, so findet nur unbedeutende Gasentwickelung (von Stickstoffoxyd) statt und es entstehen zwei nicht mischbare Schichten, von denen die obere grasgrün, die untere aber so dunkel blaugrün gefärbt ist, dass sie undurchsichtig erscheint. Die untere Schicht besteht im Wesentlichen aus salpetriger Säure, die obere ist eine Auflösung von salpetriger Säure und Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat. Das Wasser zersetzt, wie gesagt, die Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure; $2\,NO_4$ und $5\,HO$ geben $HO, NO_5 + 4\,HO$ und NO_3, oder, wenn man die Untersalpetersäure als salpetrige Salpetersäure betrachtet, es deplacirt die salpetrige Säure; NO_3, NO_5 und $5\,HO$ geben $HO, NO_5 + 4\,HO$ und NO_3. Bringt man nun die beiden Schichten, in einer Retorte, in ein Wasserbad, so fängt die untere schon bei 0° an zu sieden und es verdichtet sich, indem der Siedepunkt allmälig steigt, in der stark erkälteten Vorlage eine rein indigblaue Flüssigkeit, während Stickstoffoxydgas in reichlicher Menge entweicht. Die blaue Flüssigkeit ist salpetrige Säure oder besteht doch vorzugsweise aus derselben; sie geht bei dem Versuche, sie wiederholt zu destilliren, sie zu rectificiren, nur theilweise unzersetzt über, ein grosser Theil wird unter Auftreten von Stickstoffoxyd zerlegt, daher auch die Entwickelung dieses Gases bei der ersten Destillation. Es bleibt Untersalpetersäure zurück. ($2\,NO_3$ können geben: NO_4 und NO_2).

Leitet man in Salpetersäure, welche etwas mehr als 5 Aeq. Wasser enthält, gewaschenes Stickstoffoxydgas, so resultirt, wie wir wissen, eine

blaue Flüssigkeit, eine Auflösung von salpetriger Säure in wasserhaltiger Salpetersäure (Seite 186); destillirt man diese Flüssigkeit, so geht stets eine geringe Menge salpetriger Säure als tiefblaue Flüssigkeit über (Fritzsche a. a. O.).

Als Fritzsche grosse Mengen einer Salpetersäure, welche in einer galvanischen Batterie angewandt worden war, und welche in Folge davon eine blaue Farbe besass, der Destillation unterwarf und die gasförmigen Producte durch Vorlagen leitete, die mittelst eines Gemenges aus Schnee und Chlorcalcium erkältet wurden, so erhielt er eine dunkelgrüne Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften eines Gemenges aus salpetriger Säure und Untersalpetersäure besass und welche nach mehrmaliger Rectification, bei möglichst niederer Temperatur, endlich eine rein indigblaue Flüssigkeit gab, die mindestens zu 93,4 Proc. aus salpetriger Säure bestand (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 53, S. 86)*).

Als Peligot die krystallisirte Untersalpetersäure in einem Liebig'schen Kugelapparate (Seite 126) mit getrocknetem Stickstoffoxydgase behandelte, färbte sie sich grün und es entwichen Dämpfe, welche sich in einer erkälteten Röhre zu einer äusserst flüchtigen, bläulichgrünen Flüssigkeit verdichteten. Das Stickstoffoxyd zersetzt also die Untersalpetersäure in salpetrige Säure (NO_2 und NO_4 geben 2 NO_3), aber die Zersetzung ist, wie die Farbe zeigt, nicht vollständig. Peligot beobachtete, wie Fritzsche, dass die Untersalpetersäure, in Folge der Bildung von salpetriger Säure, grüne oder blaue Flüssigkeiten giebt, wenn sie mit kleinen Mengen Wasser vermischt wird und dass eben so gefärbte Flüssigkeiten entstehen, wenn man durch Salpetersäure Stickstoffoxydgas leitet (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 327 u. f.).

Erwärmt man 1 Theil Stärkemehl mit 8 Theilen Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht, so findet sich unter den entweichenden, dampfförmigen Zersetzungsproducten der Salpetersäure auch salpetrige Säure; lässt man dieselben, um sie zu trocknen, durch eine, mehrere Fuss lange Chlorcalciumröhre und dann durch eine Uförmige, auf — 20° C. erkältete, leere Röhre gehen, so sammelt sich in dieser eine bei starker Kälte farblose, bei gewöhnlicher Temperatur grüne Flüssigkeit (Liebig); aus welcher Peligot durch wiederholte Rectification eine bei — 2° siedende, dunkelgrüne Flüssigkeit erhielt, die bei der Analyse 33 Proc. Stickstoff ergab, also ein Gemenge war aus Untersalpetersäure und salpetriger Säure. Es ist möglich, dass bei der Einwirkung von Stärkemehl auf Salpetersäure Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd entstehen, welche sich dann theilweise zu salpetriger Säure umsetzen (siehe oben Peligot).

In einem Gemenge aus 4 Vol. Stickstoffoxydgas und 1 Vol. Sauer-

*) Fritzsche beklagt sich in dieser Abhandlung, dass seine im Jahre 1840 ausgeführte Arbeit über die salpetrige Säure in Deutschland nicht gewürdigt und erst durch Gmelin's Handbuch verbreitet worden sei. Schon die vorige Ausgabe dieses Lehrbuches enthielt ausführlich die Resultate von Fritzsche's Untersuchung.

stoffgas sind Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse vorhanden, in welchem beide salpetrige Säure bilden können. Als Dulong dies Gemenge durch eine auf — 20° erkältete, Uförmige Röhre leitete, erhielt er in derselben eine grüne, sehr flüchtige Flüssigkeit. Es wird also hierbei nicht reine salpetrige Säure, sondern ein Gemisch aus dieser und Untersalpetersäure gebildet. Vielleicht zeigt sich bei grossem Ueberschuss von Stickstoffoxydgas ein anderes Resultat.

Die Eigenschaften der salpetrigen Säure sind im Allgemeinen schon im Vorstehenden mitgetheilt worden. Sie ist eine tief indigblaue Flüssigkeit, welche rothbraune Dämpfe ausstösst, kocht schon unter 0°; vielleicht sogar unter — 10° und zerlegt sich bei dem Kochpunkt, indem derselbe auf 28° sich erhöht, zum grossen Theil in Stickstoffoxydgas und Untersalpetersäure, welche letztere Säure zurückbleibt (2 NO_3 geben NO_2 und NO_4). Nach Fritzsche, welcher die Untersalpetersäure für eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure nimmt, ist diese Zersetzung die Folge der Neigung der Säure, mit Salpetersäure eine salzartige Verbindung einzugehen [2 NO_3 geben: NO_2 und $^1/_2$ (NO_3, NO_5)]. In Wasser von 0° ist die salpetrige Säure in nicht unbedeutender Menge auflöslich (Seite 189). Die Auflösung ist schwach bläulich und entwickelt bei der geringsten Erwärmung Stickstoffoxydgas (3 NO_3 + x aq. können geben: NO_5 + x aq. und 2 NO_2).

Als Hydrat scheint die salpetrige Säure nicht bestehen zu können. H. Reinsch hielt es für unwahrscheinlich, dass die nach Fritzsche's Methode erhaltene, blaue Flüssigkeit die wasserfreie Säure sei, weil sie aus einer wasserhaltigen Salpetersäure abdestillire und meinte, dass dieselbe vielmehr das Hydrat sein könne (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 28, S. 397), aber die oben angeführte Analyse Fritzsche's, welche mindestens 93,4 Proc. wasserfreie Säure darin ergab, spricht gegen H. Reinsch. Das Hydrat HO, NO_3 würde nur 83,5 Proc. Säure enthalten.

Durch diese Analyse ist auch die Ansicht Barreswills widerlegt, dass die blaue Flüssigkeit aus einer, zwischen der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure liegenden Oxydationsstufe des Stickstoffs bestehe und wahrscheinlich N_2O_7 sei (Pharmaceut. Central-Blatt, 1847, S. 15). 0,862 Grm. der Flüssigkeit bedurften nämlich, bei Fritzsche's Versuchen, 0,339 Grm. Sauerstoff, um in Salpetersäure verwandelt zu werden, während nur 0,246 Grm. dazu nöthig sein würden, wenn sie der Formel N_2O_7 entspräche.

Die Salze der salpetrigen Säure können auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt werden. Salpetersaures Kali und Natron geben, wenn sie geschmolzen werden, anfangs Sauerstoffgas aus (Seite 17) und hinterlassen salpetrigsaures Kali und Natron, aber immer gemengt mit Salpetersäure-Salz und freiem Alkali. Aehnlich verhalten sich salpetersaures Bleioxyd und Strontian und einige andere Salpetersäure-Salze. Das Silbersalz, welches schwerlöslich ist, fällt nieder, wenn man Lösungen von salpetrigsaurem Kali oder Natron (von geglühtem Kali- oder Natron-

Salpeter) mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es lässt sich durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisiren rein darstellen und giebt ein vortreffliches Mittel ab, um durch Wechselzersetzung mit Chloriden der Metalle andere Salpetrigsäure-Salze zu bereiten. Reibt man das Salz z. B. mit einer Auflösung von Chlorcalcium zusammen, so entstehen unlösliches Chlorsilber und auflöslicher salpetrigsaurer Kalk:

$$\begin{matrix} Ag\,O,\,NO_3 \\ Ca\,Cl \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} Ca\,O,\,NO_3 \\ Ag\,Cl. \end{matrix}$$

Wird eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit einem beträchtlichen Ueberschusse von metallischem Blei (in der Form von Spähnen) gekocht, so entsteht basisch-salpetrigsaures Bleioxyd: $4\,PbO, NO_3 + HO$, das sich beim Erkalten der Lösung als weisses Pulver oder in seidenglänzenden, röthlichen Nadeln ausscheidet und welches 3 Aeq. Bleioxyd verliert, wenn es in wässeriger Lösung mit Kohlensäuregas behandelt wird. Aus dem neutralen Salze können dann durch Wechselzersetzung mit Schwefelsäure-Salzen die Salze anderer Basen dargestellt werden.

Die Untersalpetersäure giebt, wie wir wissen, mit Basen Gemenge von Salpetersäure-Salzen und Salpetrigsäure-Salzen (Seite 190). Leitet man daher die beim Erwärmen der rothen rauchenden Salpetersäure entweichenden rothen Dämpfe in Kalilauge oder Natronlauge, bis diese neutralisirt ist, so erhält man eine Flüssigkeit, worin sich salpetrigsaures und salpetersaures Alkali befindet und aus welcher sich nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd eine beträchtliche Menge salpetrigsaures Silberoxyd ausscheidet. Bei der Anwendung von Barytlösung anstatt der Alkalilauge bildet sich salpetrigsaurer und salpetersaurer Baryt, welcher letztere leicht durch Krystallisation zu trennen ist (Fritzsche). Die rothen Dämpfe, welche beim Erwärmen von Salpetersäure mit Stärkemehl auftreten (siehe oben), geben, wenn sie mit Wasser und Basen zusammengebracht werden, ebenfalls bedeutende Mengen von Salpetrigsäure-Salz (Seite 194).

Lässt man Sauerstoffgas, gemengt mit einem grossen Ueberschusse von Stickstoffoxydgas, in Berührung mit einer Auflösung von Aetzkali, so verschwinden, nach Gay-Lussac, die Gase immer in dem Verhältnisse, in welchem sie salpetrige Säure bilden, welche auch wirklich entsteht und an das Kali tritt.

Die Salpetrigsäure-Salze sind, mit wenigen Ausnahmen, sehr leicht löslich in Wasser und oft auch löslich in Weingeist, was ein Mittel abgiebt, sie, bei der Darstellung, von den Salpetersäure-Salzen zu trennen, die in Weingeist weniger löslich sind. Kocht man Lösungen derselben anhaltend, so werden sie allmälig zerlegt, es entweicht Stickstoffoxydgas und es entstehen Salpetersäure-Salze ($3\,NO_3$ geben NO_5 und $2\,NO_2$). Das Ammoniaksalz zerfällt in Stickstoffgas und Wasser (H_4N, HO, NO_3 giebt 4 HO und 2 N, Seite 92). Versucht man, aus den Salzen die salpetrige Säure

durch stärkere Säuren abzuscheiden, so zerfällt dieselbe im Augenblicke des Freiwerdens in Salpetersäure, welche an die Base tritt und in Stickstoffoxydgas, das an der Luft die bekannten, rothen salpetrigen Dämpfe bildet ($3\,NO_3$ geben NO_5 und $2\,NO_2$). Dies ist das am meisten charakteristische Verhalten der Salze und unterscheidet sie namentlich von den Salpetersäure-Salzen, denen sie in Rücksicht auf das Verhalten gegen andere Reagentien sehr gleichen, wie es bei der Salpetersäure (Seite 171) angeführt ist. Salpetrigsaures Bleioxyd löst sich in Essigsäure leicht mit gelber Farbe, giebt man daher Schwefelsäure zu dieser Lösung, so findet die Entwickelung rother Dämpfe statt. Die neueste Arbeit über die Salpetrigsäure-Salze ist von Fischer (Pogg. Annalen Bd. 74, S. 115. Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 68, S. 224).

Das salpetrigsaure Silberoxyd hinterlässt beim Glühen metallisches Silber; die Zusammensetzung kann daher mit grosser Genauigkeit ermittelt werden. 10 Gr. des Salzes geben 7,013 Gr. Silber: diese entsprechen 7,532 Silberoxyd, das ist 75,32 Proc., und es bleiben also für salpetrige Säure 2,468 Gr., das ist 24,68 Proc. Man kann das Salz mit vollem Rechte für ein neutrales halten, für AgO, NO_3. Nach der gefundenen Zusammensetzung kommen darin auf 116 Silberoxyd (1 Aeq.) 38 salpetrige Säure, welche das Aequivalent der Säure ausdrücken ($75{,}32 : 24{,}68 = 116 : 38$).

Der Stickstoffgehalt der Säure wird gefunden, indem man eine gewogene Menge des Silbersalzes genau so behandelt, wie das salpetersaure Bleioxyd zur Ermittlung des Stickstoffgehalts der Salpetersäure (Seite 173). 2 Gr. des Salzes, welches 0,4986 salpetrige Säure enthalten, gaben 0,182 Gr. Stickstoff, und die Säure besteht daher in 100 aus

Stickstoff . . .	36,87
Sauerstoff . .	63,13
	100,00.

38 Säure (1 Aeq.) enthalten hiernach 14,08 Stickstoff und 23,99 Sauerstoff, was natürlich 1 Aeq. Stickstoff (14) und 3 Aeq. Sauerstoff (24) anzeigt (Seite 175).

Auch die Zersetzung, welche das salpetrigsaure Ammoniak beim Erhitzen erleidet (H_3N, HO, NO_3 giebt $4\,HO$ und $2\,N$), so wie der Umstand, dass 4 Vol. Stickstoffoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu salpetriger Säure zusammentreten (Seite 194), lassen über die Constitution der Säure keinen Zweifel.

Stickstoff und Wasserstoff lassen sich nicht direct mit einander vereinigen. Man glaubt vier Verbindungen der beiden Elemente annehmen zu dürfen, das Ammoniak: H_3N, das Ammonium: H_4N, das Amid: H_2N, und das Imid: HN. Von diesen kann indess nur das Ammoniak im freien Zustande erhalten werden, die übrigen kennt man nur in Verbindung mit anderen Körpern und sie entstehen sämmtlich aus

dem Ammoniak; das Ammonium, indem 1 Aeq. Wasserstoff zu dem Ammoniak tritt, das Amid und Imid, indem resp. 1 Aeq. oder 2 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks deplacirt werden.

Ammoniak.

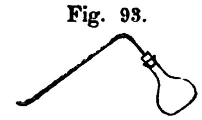
Formel: H_3N oder $'H_6'N_2$. — Zeichen Ak. — Aequivalent: 17 oder 212,5. — In 100: Wasserstoff 17,65, Stickstoff 82,35. — Specifisches Gewicht des Gases, berechnet: 0,5873 oder 0,531. — Aequivalentvolumen: 4.

	gefunden.	berechnet.
6 Vol. (3 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas . .	0,4155	0,4146 oder 0,375
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffgas . . .	1,9426	1,9348 „ 1,750
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Ammoniakgas . .	2,3581	2,3494 oder 2,125.

Das Ammoniak ist ein Gas, leicht erkennbar an dem höchst stechenden, eigenthümlichen Geruche, den es besitzt. Es hat seinen Namen vom *Sal ammoniacum* (Salmiak) erhalten, aus dem man es noch jetzt gewöhnlich darstellt und das nach dem Districte Ammonien in Lybien benannt wurde, wo man es zuerst bereitete. Man hat den empirischen Namen allgemein beibehalten. Der bekannte Salmiakspiritus (Salmiakgeist) der Apotheken, die Ammoniakflüssigkeit, ist die Auflösung des Gases in Wasser.

Zur Darstellung kleiner Mengen von Ammoniakgas kann man den Fig. 93 abgebildeten kleinen Gasentbindungsapparat benutzen. Man giebt in das Fläschchen 1 Theil gepulverten Salmiak und ohngefähr 2 Theile mit Wasser zu pulvrigem Hydrat gelöschten Kalk, vermischt dieselben in dem Fläschchen, setzt das Gasentbindungsrohr auf und erwärmt. Das Gas entweicht schon in gelinder Wärme, es wird über Quecksilber aufgefangen.

Fig. 93.



Der Salmiak enthält die Bestandtheile von 1 Aeq. Ammoniak (H_3N) und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure (HCl), der Kalk (CaO) macht daraus das Ammoniak frei, wie es das folgende Schema zeigt, in welchem die Namen Aequivalente bedeuten:

	Vor der Zerlegung.	Nach der Zerlegung.
Salmiak	Ammoniak.	Ammoniak
	Wasserstoff	
	Chlor. . . .	
Kalk	Sauerstoff .	Wasser
	Calcium . .	Chlorcalcium.

In Zeichen:

H_3N, HCl und CaO geben: H_3N und HO und CaCl.

Für die Bereitung grösserer Mengen des Gases wird ein Glaskolben genommen, oder es wird der für die Darstellung der Ammoniakflüssigkeit angewandte, eiserne Apparat benutzt (siehe unten). Soll das Gas völlig trocken sein, so schüttet man auf das Gemisch aus Salmiak und

gelöschtem Kalk eine Lage gebrannten Kalk in kleinen Stücken, welcher den grössten Theil des Wassers zurückhält, und lässt das Gas schliesslich durch Röhren gehen, worin sich Kalihydrat oder Kalk in Stücken befindet. Chlorcalcium kann nicht zum Austrocknen genommen werden, weil dies Salz das Gas absorbirt, indem es sich damit verbindet; aus gleichem Grunde lässt sich auch nicht Schwefelsäure anwenden.

Das Ammoniakgas ist farblos, besitzt, wie schon gesagt, einen äusserst stechenden Geruch, der heftig zu Thränen reizt und schmeckt scharf alkalisch. Es färbt Lackmuspapier braun wie es Kalilauge thut, aber die Bräunung verschwindet wieder an der Luft, weil es sich verflüchtigt. Ebenso macht es das durch Säuren geröthete Lackmuspapier wieder blau (siehe unten).

Durch den elektrischen Funken wird das Gas in seine Bestandtheile, in Stickstoffgas und Wasserstoffgas, zerlegt, aber die Zerlegung erfolgt nur in unmittelbarer Nähe des Funkens, sie pflanzt sich nicht fort, und es ist daher eine grosse Anzahl von Funken nöthig, um sie vollständig zu machen. Das Volumen des Gases verdoppelt sich dabei (siehe unten).

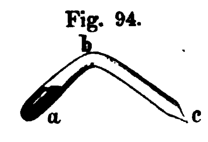
Lässt man das Gas durch eine glühende Porzellanröhre gehen, so wird es ebenfalls zersetzt; die Zersetzung erfolgt leichter, wenn die Röhre mit Porzellanstücken gefüllt ist, noch leichter, wenn die Röhre Platin, Gold oder Silber als Draht enthält, am leichtesten, wenn sich Eisendraht oder Kupferdraht in ihr befinden. Die letzteren Metalle werden dabei spröder und es scheint, als ob dieselben, wenn auch nur vorübergehend, Stickstoff aufnähmen.

Strömt das Ammoniakgas aus einer engen Röhre in Sauerstoffgas aus, so brennt es angezündet fort; in atmosphärischer Luft zeigt es sich nur in geringem Grade brennbar, indem es nur in Berührung mit einer Kerzenflamme verbrennt. Wird das Gas in passender Menge mit Sauerstoffgas, Stickstoffoxydulgas und Stickstoffoxydgas gemengt, so verpufft das Gemenge durch den elektrischen Funken. Durch Chlor wird das Gas unter Feuererscheinung zerlegt, es wird Stickstoffgas frei und es entsteht Salmiak. Brom wirkt auf gleiche Weise, aber Jod bildet damit eine braune, zähe Flüssigkeit, welche durch Wasser zersetzt wird, indem Jodammonium (H_4NJ) sich auflöst und Jodstickstoff zurückbleibt (siehe diesen). Leitet man das Gas über glühende Kohlen, so resultirt Cyan-Ammonium (H_4N, C_2N) und es wird Stickstoffgas frei. Lässt man das Gas über erhitzte Metalloxyde gehen, so erfolgt entweder, unter Reduction derselben, die Bildung von Wasser und die Abscheidung von Stickstoffgas, oder es entstehen Wasser und Stickstoffmetalle.

Bei 11° C. wird das Ammoniakgas, nach Faraday, durch einen Druck von 6 Atmosphären zu einer farblosen, äusserst beweglichen Flüssigkeit verdichtet, deren specifisches Gewicht, auf die Temperatur von 15,5° C. berechnet, 0,731 ist. Bei 28,3° C. beträgt die Tension derselben 10 Atmosphären und dieser Druck wird daher bei dieser Temperatur zur Verdichtung des Gases erforderlich sein; bei 16,3° ist die Tension 7 At-

mosphären, bei 0° 4,5 Atmosphären, bei — 12,5° 3 Atmosphären. Bei einer Kälte von — 40° C. erfolgt die Verdichtung zur Flüssigkeit unter gewöhnlichem Luftdruck und in noch bedeutenderer Kälte wird das Gas in einen weissen, durchscheinenden, krystallinischen Körper verwandelt, der bei — 75° C. schmilzt und wegen der geringen Tension, bei der niederen Temperatur, keinen Geruch besitzt (Annal. de Chemie und Pharm. Bd. 56, S. 158). Die Verflüssigung des Gases lässt sich am Leichtesten auf folgende Weise bewerkstelligen. Man schüttet in den Schenkel *a* einer gebogenen starken Glasröhre, Fig. 94, die Verbindung von Ammoniak und Chlorsilber *), zieht den anderen Schenkel *c* aus der Lampe aus und schmilzt ihn zu. Man erwärmt dann den Schenkel *a*, mittelst einer Spirituslampe, sehr langsam, während sich der Schenkel *c* in Eis oder in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure befindet. Nach kurzer Zeit condensirt sich das aus der Verbindung durch die Wärme ausgetriebene Ammoniak in diesen Schenkel. Weshalb ist leicht einzusehen. Angenommen, das in die Glasröhre *a* gebrachte Chlorsilber-Ammoniak enthalte 10 Cubikzoll Ammoniakgas und der Raum in der Glasröhre betrage $^1/_2$ Cubikzoll, so werden die 10 Cubikzoll des Gases auf $^1/_2$ Cubikzoll, also durch einen Druck von 20 Atmosphären zusammengepresst. Es war Faraday, welcher zuerst dies einfache Verfahren, Gase zu verdichten, in Anwendung brachte. Nimmt man die Glasröhre, nachdem sich in dem Schenkel *c* flüssiges Ammoniak angesammelt hat, aus dem Eis oder der Kältemischung, so saugt das Chlorsilber allmälig wieder das Ammoniakgas ein und die Flüssigkeit verschwindet, so dass der Versuch immer wieder von Neuem angestellt werden kann. Erwärmt man den Schenkel, worin sich das flüssige Ammoniak befindet, mit der Hand, so fängt dasselbe an zu sieden.

Fig. 94.



Alle Gase, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben, werden von Wasser nur in sehr kleiner Menge absorbirt, so dass die wässerigen Lösungen derselben keine Anwendung erleiden konnten. Anders ist es mit dem Ammoniakgase. Wasser, auch Alkohol und Aether absorbiren das Ammoniakgas in höchst bedeutender Menge. Bringt man mittelst einer Pipette (Fig. 66 Seite 117) etwas Wasser in eine über Quecksilber mit dem Gase gefüllte Glasröhre, so steigt das Quecksilber rasch, indem das Gas begierig von dem Wasser absorbirt wird. Die Absorption würde auf diese Weise noch viel lebhafter erfolgen, wenn nicht die entstandene Lösung

*) Man erhält das Chlorsilber, indem man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, nach und nach, unter Umschütteln Salzsäure giebt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, diesen auf einem Filter sammelt, auswäscht und trocknet. Um die Verbindung des Chlorsilbers mit Ammoniak darzustellen, leitet man getrocknetes Ammoniakgas über das in einer Röhre befindliche fein zerriebene Chlorsilber, unter Abkühlung derselben, bis das Ammoniak nicht mehr absorbirt wird.

des Ammoniaks ein geringeres specifisches Gewicht hätte als Wasser, in Folge dessen das Gas sehr bald nicht mehr mit Wasser, sondern mit einer gesättigten Ammoniaklösung in Berührung sich befindet. Eis in das Gas gebracht, schmilzt augenblicklich und das Wasser absorbirt dann das Gas. Das Auflösungsvermögen des Wassers für das Gas ist um so bedeutender, je kälter das Wasser ist und Siedhitze treibt aus der Lösung das Gas vollständig aus, so dass nur Wasser zurückbleibt. Nach Davy nimmt 1 Vol. Wasser bei 10° C. 670 Vol. Gas, also fast die Hälfte seines Gewichts, bei 15° C. ohngefähr 450 Vol. Gas, also etwa ein Drittheil seines Gewichts auf. Nach Dalton kann das Wasser bei noch niedrigerer Temperatur bis über die Hälfte seines Gewichts von dem Gase aufnehmen. Das Volumen des Wassers vergrössert sich durch Aufnahme des Gases bedeutend und das specifische Gewicht vermindert sich.

Die folgenden Tabellen zeigen den Gehalt der Ammoniaklösung, der sogenannten Ammoniakflüssigkeit bei verschiedenen specifischen Gewichten:

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der Ammoniakflüssigkeit von J. Otto. Temperatur 16° C.

Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,375	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,0759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,000
0,9602	9,750				

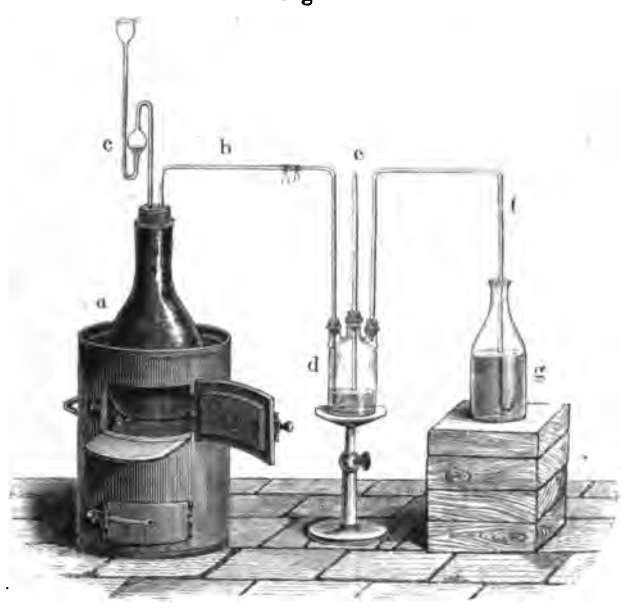
Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der Ammoniakflüssigkeit von Ure (Temperatur 15 oder 16° C.?).

Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.
0,8914	27,940	0,9177	21,200	0,9564	10,600
0,8937	27,633	0,9227	19,875	0,9614	9,275
0,8967	27,038	0,9275	18,550	0,9662	7,950
0,8983	26,751	0,9320	17,225	0,9716	6,615
0,9000	26,500	0,9363	15,900	0,9768	5,500
0,9045	25,175	0,9410	14,575	0,9828	3,975
0,9090	23,850	0,9455	13,250	0,9887	2,650
0,9133	22,525	0,9510	11,915	0,9945	1,325

Wenige chemische Agentien erleiden so häufige Anwendung in den Laboratorien wie die Ammoniakflüssigkeit. Sie wird auch in den Gewerben vielfach benutzt und ist, wie schon oben gesagt, officinell unter den Namen Salmiakspiritus, Salmiakgeist (*Liquor Ammonii puri* s. *caustici*, *Spiritus salis Ammoniaci causticus*). Bei einem Präparate, welches in so grosser Menge wie dies verbraucht wird, kommt der Preis in Betracht, muss also bei der Darstellung Verlust möglichst vermieden werden. Ein Gemenge von gepulvertem Salmiak und Kalkhydrat, wie es oben zur Entwickelung von Ammoniakgas empfohlen worden ist, lässt sich wegen seiner lockeren porösen Beschaffenheit, in Folge der es die Wärme sehr schlecht leitet, nicht vollständig in einem Glaskolben zerlegen. Aus dem Innern der Masse entweicht noch Ammoniak, wenn der untere Theil des Kolbens schon bis zur Erweichung erhitzt ist; der Kolben geht jedesmal verloren. In einem eisernen Kolben oder in anderen passenden eisernen Gefässen kann die Zersetzung vollständig erreicht, also alles Ammoniak erhalten werden, aber es ist dazu lange anhaltende und zuletzt sehr bedeutende Hitze erforderlich, und wenn der Salmiak nicht völlig frei war von Empyreuma oder wenn eine Spur von Lutum oder organischer Substanz in die Masse kommt, so wird das Product empyreumatisch. Feuchtet man das Gemisch aus Salmiak und Kalkhydrat mit Wasser an, so dass es sich bei dem Erhitzen verflüssigt, so erfolgt die Zersetzung leicht und vollständig bei einer Temperatur, welche Glasgefässe ertragen, wenn man, nach Mohr, auf 4 Thle. Salmiak 5 Thle. Kalk nimmt, in welchem Falle Kalk in solcher Menge vorhanden ist, dass sich das dreibasische Chlorcalcium bilden kann. Aber der Rückstand bildet dann eine Masse, die durch Wasser äusserst schwierig aufgeweicht wird und man muss deshalb mit grosser Behutsamkeit verfahren, um den Kolben zu erhalten. Wird weniger Kalk genommen, auf 5 Thle. Salmiak 4 Thle. Kalk, so lässt sich der Rückstand ohne grosse Schwierigkeit mit heissem Wasser und zuletzt mit ein wenig Salzsäure aus dem Kolben herausschaffen, aber die Zersetzung ist dann unvollständig, man erhält nicht die ganze Menge des Ammoniaks, weil auch hier das dreibasische

Chlorcalcium entsteht, das erst bei höherer Temperatur auf den noch unzersetzten Salmiak einwirkt, bei einer Temperatur, welche Glasgefässe nicht ohne Gefahr, dass sie verloren gehen, ertragen können (Mohr). Aus diesem Grunde ist ein eisernes Gefäss zur Bereitung der Ammoniakflüssigkeit in den Laboratorien so gut wie unentbehrlich und kein Kapital verzinst sich wohl so gut wie das, was man auf die Anschaffung eines solchen verwendet. Fig. 95 zeigt einen Apparat zur Bereitung der Ammoniakflüssigkeit mit Hülfe eines eisernen Kolbens.

Fig. 95.



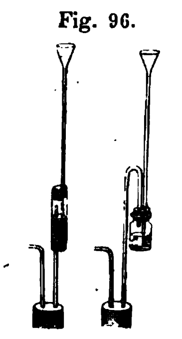
Man bringt in den Kolben *a*, dessen Hals so weit ist, dass man mit der Hand in denselben kommen kann, 4 Theile gepulverten Salmiak — man nimmt am bequemsten krystallisirten — und 5 Thle. gebrannten Kalk, der vorher mit Wasser zu pulverigem Hydrat gelöscht, auch wohl gesiebt worden ist, und bewirkt die Mengung durch Umrühren mit einem starken hölzernen oder eisernen Stabe. Dann giebt man noch so viel Wasser nach und nach hinzu, dass die Masse, welche erst feuchte Klumpen bildet, eben anfängt, breiig zu werden und verschliesst den Kolben mit dem eingeschliffenen eisernen Stöpsel, in welchem mittelst durchbohrter Körke das Gasleitungsrohr *b* und, wenn man will, das Sicherheitsrohr *c* befestigt werden*). Als Lutum dient ein Teig aus Mandelkleie, Roggenmehl und Wasser oder ein Oelkitt aus Firniss und Kreide. Der Kolben kommt, wie es die

*) Wem ein Sicherheitsrohr von gezeichneter Einrichtung nicht zur Hand ist, kann sich ein solches aus einem Stück weiter Glasröhre oder aus einem

Abbildung zeigt, in einen Windofen zu stehen, oder er wird, wenn Holz, Torf oder Steinkohlen als Heizmaterial benutzt werden sollen, in ein Feuerloch des Heerds gesetzt, das mit einem Rauchkanale versehen sein muss und das man dann mit Ringen zulegt. Mit Hülfe von feuchter Blase oder einer Röhre von vulcanisirtem Kautschuk *) befestigt man an das Gasleitungsrohr die dreihalsige Waschflasche *d*, welche mit dem Sicherheitsrohre *e* versehen ist, worin sich ein Paar Unzen Wasser befinden, und von welcher ab das Rohr *f* das Gas in das Wasser der Absorptionsflasche *g* leitet. Bei *f* giebt man zweckmässig dem Rohre eine Kautschukverbindung, um es beweglich zu machen und für einen anderen unten erwähnten Zweck. Als Absorptionsflasche kann jede beliebige Flasche mit engem Halse dienen. Man füllt dieselbe nur zu $^2/_3$ mit dem Absorptionswasser (destillirtem Wasser), weil das Volumen des Wassers durch Aufnahme des Gases beträchtlich vergrössert wird; man stellt sie, um sie während der Absorption erforderlich kühl zu halten, in ein Gefäss mit kaltem Wasser, Schnee oder Eis und man nimmt die Untersätze so hoch, dass sie leicht gegen eine andere ausgetauscht werden kann. Das Gasleitungsrohr muss bis auf den Boden der Flasche hinabreichen, weil das specifische Gewicht der entstehenden Ammoniakflüssigkeit geringer ist als das des Wassers.

Sobald der Apparat auf beschriebene Weise zusammengestellt und das Lutum etwas abgetrocknet ist, bewerkstelligt man die Entwickelung des Ammoniakgases durch lange anhaltendes gelindes und nur zuletzt verstärktes Feuer. Das entwickelte Gas wird anfangs von dem Wasser der Waschflasche zum grossen Theil absorbirt, und nur die Luft des Apparats geht durch das Absorptionswasser. Aber bald wird das Waschwasser gesättigt und so warm, dass auch Ammoniakgas in das Absorptionswasser gelangt, von dem es mit grosser Begierde aufgenommen wird, vollkommen eben so leicht und vollständig wie Chlorwasserstoffsäuregas, wenn man nur für hinreichende Abkühlung der Absorptionsflasche Sorge trägt. Man entfernt deshalb das erwärmte Kühlwasser von Zeit zu Zeit mit einem Heber und ersetzt es durch kaltes Wasser, resp. Schnee oder Eis.

Fig. 96.



Opodeldocgläschen anfertigen, wie es Fig. 96 zeigt. Uebrigens kann in unserem Falle das Sicherheitsrohr recht gut wegbleiben.

*) Diese Röhren sind eine äusserst schätzbare Bereicherung der. Laboratorien. Sie schliessen so gut, dass man nicht nöthig hat, sie zu binden und widerstehen vollkommen den heissen Dämpfen. Ich habe in diesen Tagen unausgesetzt über Ammoniakflüssigkeit arbeiten lassen und ein und dieselbe Röhre hat dabei mindestens zehnmal gedient, ohne auch nur im Geringsten verändert zu sein. Ich habe sie aus der Fabrik von Wallach u. Comp. in Cassel. Auch die Spritzflaschen von vulcanisirtem Kautschuk, die sich immer gefüllt halten, wenn man sie umgekehrt in ein Glas mit Wasser stellt, sind höchst nützliche und äusserst bequeme Utensilien.

Anfangs geht mit dem Ammoniakgase wenig Wasserdampf über, aber in dem Maasse, als der Ammoniakgehalt der Masse im Kolben geringer wird, vermehrt sich die Menge des Dampfes und die Leitungsröhren erwärmen sich stark. Die Operation ist als beendet anzusehen, wenn die Waschflasche so heiss geworden, dass der eintretende Wasserdampf zum grössten Theil unverdichtet in das Absorptionswasser gelangt. Man vertauscht dann die Absorptionsflasche gegen eine kleine Flasche, worin sich etwas Wasser befindet und erkennt dann nach einigen Minuten, ob eine noch beachtenswerthe Menge Ammoniak übergeht.

Der Rückstand im Kolben ist, wenn nicht gegen das Ende das Feuer unnöthig verstärkt wurde, nicht sehr fest, er lässt sich leicht mit einem eisernen Stabe herausbringen.

Anstatt eines eisernen Kolbens können natürlich auch eiserne Gefässe von anderer passender Form mit gleichem Erfolge benutzt werden und die Handlungen pharmaceutischer Utensilien bieten solche in reichlicher Auswahl dar (vergl. auch Mohr, Commentar zur Preuss. Pharmacopoe und Pharmaceutische Technik). Selbst alte kupferne Destillirblasen, deren Oeffnung durch einen eingreifenden gut schliessenden Deckel aus Eisenblech verschlossen wird, woran sich ein Röhren-Ansatz für das Ableitungsrohr befindet, sind hie und da im Gebrauch.

Bei Anwendung eines Glaskolbens bleibt der Apparat im Uebrigen unverändert. Das Vermischen des Kalkhydrats mit Salmiak lässt sich in diesem Falle sehr bequem durch Drehen und Schütteln des Kolbens bewerkstelligen, eben so das gleichmässige Anfeuchten des Gemisches mit Wasser, wozu man hier ein wenig mehr Wasser nehmen kann, nämlich so viel, dass die Masse dickbreiig wird. Ueberbindet man den Kork, durch welchen das Ableitungsrohr geht, mit feuchter Blase, so ist, wenn derselbe irgend erträglich schliesst, kein Lutum nöthig. Man bindet die Blase erst oben, dicht über dem Korke, um das Ableitungsrohr fest und dann am Halse des Kolbens. Der Anwendung des Lutums unter der Blase steht natürlich nichts entgegen, aber Lutum allein, ohne Blase, giebt keinen gehörig dichten Verschluss. Der Kolben kommt in ein Sandbad zu stehen und der Process kann nun in demselben, bis zu Ende, mit den Augen verfolgt werden. Die Masse wird bei Einwirkung der Wärme völlig flüssig; es bildet sich in einer Periode ein lockerer, leichter, grossblasiger Schaum, aber Gefahr des Uebersteigens ist nicht vorhanden, wenn man irgend vorsichtig heizt. Sobald die Masse am Rande des Kolbens anfängt, die flüssige Beschaffenheit zu verlieren, nimmt man das Feuer weg, die Wärme des Sandbades reicht noch aus, um sie völlig einzutrocknen, wo dann der Process beendet ist. Man öffnet den Kolben, giesst vorsichtig nach und nach heisses Wasser in denselben und lässt den Rückstand aufweichen, wozu lange Zeit erforderlich. Wenn man die aufgeweichte obere Schicht täglich, mit Hülfe eines hölzernen Stabes ablöst und herausspühlt, so gelangt man rascher ans Ziel. Zuletzt reinigt man den Kolben mit verdünnter Salzsäure.

Zweierlei ist bei der Bereitung der Ammoniakflüssigkeit vorzüglich zu beachten, nämlich dass sich in der Masse nicht zu wenig und nicht zu viel Wasser findet und dass die Temperatur nicht zu rasch und zu sehr gesteigert werde. Zu wenig Wasser ist vorhanden, wenn die Masse beim Erwärmen nicht völlig flüssig wird. Es erwächst daraus der Nachtheil, dass die Wärme nur sehr schwierig in das Innere dringen kann, dass also die Zersetzung nur sehr schwierig vollständig vor sich geht (siehe oben Seite 202). Zu viel Wasser ist vorhanden, wenn die Masse schon vor dem Erwärmen dünnflüssig erscheint. Die Masse hat dann grössere Neigung überzusteigen und das Ammoniakgas geht mit einer grösseren Menge Wasserdampf über. Die erforderliche Menge Wasser findet sich in der Masse, wenn dieselbe vor dem Erwärmen einen dicken Brei darstellt oder eben breiartig werden will. Eine solche Masse entlässt das Ammoniak vollständig, wenn sie im Kolben allmälig so weit eingetrocknet wird, dass sie den flüssigen Zustand verliert, eine hohe Temperatur ist dazu gänzlich überflüssig. Je anhaltender dabei gelinde Wärme gegeben wird, desto weniger Wasser geht verhältnissmässig mit dem Ammouiak über. Da sich durch Kohlenfeuer eine anhaltende gelinde Wärme am sichersten geben lässt, so sind Kohlen als Feuermaterial, selbst bei Anwendung eines eisernen Entwicklungsgefässes anzuempfehlen, wenn es sich nicht um Bereitung sehr grosser Mengen unseres Präparats handelt.

Bei gehörig sorgfältiger Arbeit und wenn die Waschflasche nicht zu klein ist im Verhältniss zur Masse, die sich im Entwickelungsgefässe befindet, wird es nicht erforderlich sein, die Waschflasche von dem Wasser, was sich darin angesammelt hat, während der Arbeit zu entleeren. Dies kann indess mit Hülfe der oben Seite 204 erwähnten Kautschukverbindung *f* (Fig. 95) sehr leicht geschehen. Drückt man nämlich dies Kautschukrohr zusammen — die Röhren müssen sich dazu natürlich in einem hinreichenden Abstande von einander befinden — so wird das Wasser der Waschflasche durch das Sicherheitsrohr herausgetrieben und giebt man diesem oben eine heberförmige Biegung, so kann man es auffangen. Damit aber nicht in dem Apparate der Druck während des Entleerens nachtheilig stark werden könne, ist es unerlässlich, das Sicherheitsrohr weit zu nehmen, wenigstens so weit wie das Gasleitungsrohr. Anstatt des reinen Wassers giebt man auch wohl Kalkmilch in die Waschflasche; es resultirt kein Nutzen daraus, wohl aber kann leicht etwas Kalk in die Absorptionsflasche gerissen werden.

Die Concentration, die Stärke der erhaltenen Ammoniakflüssigkeit hängt, wie ersichtlich, von der Menge des vorgeschlagenen Wassers ab. Eine höchst concentrirte Ammoniakflüssigkeit resultirt, wenn man auf 1 Pfund Salmiak $^2/_3$ Pfund Wasser vorschlägt. Schlägt man auf 1 Pfund Salmiak 1 Pfund Wasser vor, so zeigt das Product ein specifisches Gewicht von 0,915 bis 0,925, also von 22 bis 19 Proc. Ammoniakgehalt. Dieser Gehalt ist für die meisten Verwendungen zu gross, man benutzt

in den Laboratorien eine Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. Gehalt (0,960) und diesen Gehalt soll nach der Preussischen Pharmacopoe auch die officinelle Ammoniakflüssigkeit besitzen. In welchem Verhältnisse das gewonnene concentrirte Product mit Wasser verdünnt werden muss, um die verdünnte Ammoniakflüssigkeit zu geben, ermittelt man genau so, wie es im ähnlichen Falle bei der Salpetersäure angegeben worden ist (S. 157). Angenommen, das Product zeige das specifische Gewicht 0,918, es enthalte also 21,2 Proc. Ammoniak, so ist jedes Pfund desselben bis zu 2,12 Pfd. zu verdünnen, also mit 1,12 Pfd. Wasser zu vermischen, um in Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. verwandelt zu werden $\left(\frac{21,2}{10} = 2,12\right)$. Da 1 Pfd. Salmiak 40,6 Drachmen Ammoniak enthält, so würde es $50^3/_4$ Unzen Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. zu liefern im Stande sein, wenn jeder Verlust zu vermeiden wäre. Man wird sehr zufrieden sein, wenn das Pfund Salmiak 48 Unzen, also 3 Pfund einer solchen Ammoniakflüssigkeit giebt und man kann daher gleich auf jedes Pfund Salmiak ohngefähr $2^1/_2$ Pfd. Wasser in die Absorptionsflasche bringen *).

Anstatt des Salmiaks kann auch das schwefelsaure Ammoniak zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit benutzt werden, hinsichtlich dessen Werthes zu beachten ist, dass es nur 28 Proc. Ammoniak liefert, während der Salmiak 32 Proc. giebt. Da bei dessen Anwendung Gyps entsteht, welcher nicht, wie das Chlorcalcium, leicht löslich ist, so hat man mehr Wasser nöthig, um die Masse in einen Brei zu verwandeln, was jedenfalls geschehen muss, weil das schwefelsaure Ammoniak nicht flüchtig ist.

Die Ammoniakflüssigkeit besitzt den stechenden Geruch des Gases in hohem Grade, da sie selbst bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend Gas abdunsten lässt. Curcumapapier wird davon braun gefärbt, aber an der Luft erhält es, in Folge der Verdunstung des Ammoniaks die gelbe Farbe wieder; geröthtetes Lackmuspapier wird davon gebläut. Ihr Ge-

*) Wer, wie ich, Apotheken revidirt, dem ist nicht unbekannt, dass sich Aräometer zur Ermittelung des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten nicht häufig in Apotheken finden. Ein Alkoholometer aber ist gewöhnlich vorhanden. Ich theile aus diesem Grunde die nachstehende kleine Tabelle mit, die das, den Alkoholometer-Graden nach Tralles entsprechende specifische Gewicht angiebt. Mit Hülfe dieser Tabelle und des Alkoholometers kann man also das specifische Gewicht der Ammoniakflüssigkeit ermitteln. Temperatur 14° Reaumur.

Grad	Spec. Gew.	Grad	Spec. Gew.	Grad	Spec. Gew.	Grad	Spec. Gew.
30° =	0,965	38° =	0,955	46° =	0,942	54° =	0,925
31	0,964	39	0,953	47	0,940	55	0,924
32	0,963	40	0,952	48	0,938	56	0,921
33	0,962	41	0,950	49	0,936	57	0,919
34	0,961	42	0,948	50	0,934	58	0,917
35	0,960	43	0,947	51	0,932	59	0,915
36	0,958	44	0,944	52	0,930	60	0,912
37	0,957	45	0,943	53	0,929		

schmack ist scharf alkalisch und sie zieht auf der Zunge und der Haut Blasen. Bis auf — 40° C. erkältet, krystallisirt sie in langen, seidenglänzenden Nadeln. Sie siedet bei um so niederer Temperatur, je concentrirter sie ist, der Siedepunkt steigt dabei fortwährend, indem Ammoniakgas in grösserer Menge als Wasserdampf entweicht und daher der Rückstand immer schwächer wird. Das specif. Gewicht ist, wie schon angegeben, um so geringer, je reicher an Ammoniak sie ist.

Die officinelle Ammoniakflüssigkeit darf nicht empyreumatisch riechen, beim Verdampfen keinen Rückstand lassen (Kalk und Ammoniaksalze), nicht durch Oxalsäure gefällt werden (Kalk), nicht Kalkwasser trüben (Kohlensäure), nach Uebersättigung mit Salpetersäure nicht durch Baryt- und Silber-Lösung gefällt werden (Schwefelsäure, Chlor), auch nicht durch Schwefelwasserstoff (Kupfer und Zinn, aus kupfernen oder zinnernen Destillirapparaten, in denen man besonders in früherer Zeit die Ammoniakflüssigkeit gewöhnlich darstellte), und sie muss das von der Pharmacopoe vorgeschriebene specif. Gewicht besitzen.

Der *Liquor Ammonii caustici spirituosus* wird erhalten, wenn man das aus 3 Theilen Salmiak sich entwickelnde Gas in 4 Theile Weingeist von 0,826 specif. Gewicht leitet. Derselbe enthält dann etwa 20 Procent Ammoniak und hat bei 20° C. ein specif. Gewicht von 0,795 (Duflos).

Es wurde oben gesagt, dass das Ammoniakgas und die Ammoniakflüssigkeit das Curcumapapier braun färben und das geröthete Lackmuspapier wieder bläuen. Dies sind Eigenschaften, welche, wie wir wissen, die alkalischen Basen charakterisiren. In der That, giebt man zu der Lösung einer Säure Ammoniakflüssigkeit, oder leitet man Ammoniakgas durch dieselbe, so wird die Säure vollständig neutralisirt, wie durch Kali oder Natron, und verdampft man die Lösung, so resultiren Salze. Diese Fähigkeit des Ammoniaks, die Säuren zu neutralisiren und damit Salze zu bilden, war schon den älteren Chemikern bekannt; es wurde deshalb schon früh das Ammoniak den Basen zugezählt und, wegen der Aehnlichkeit seiner Salze mit den Alkalisalzen, flüchtiges Alkali oder flüchtiges Laugensalz genannt. Als es im Jahre 1807 Davy gelang, aus den feuerbeständigen Alkalien, Kali und Natron, mit Hülfe einer äusserst kräftigen galvanischen Batterie Metalle abzuscheiden und so darzuthun, dass diese Alkalien Sauerstoffverbindungen der Metalle Kalium und Natrium seien, lag es sehr nahe zu vermuthen, dass auch das Ammoniak nicht aus Stickstoff und Wasserstoff bestehe, wie es von Berthollet gefunden, sondern dass es ebenfalls eine Sauerstoffverbindung sei. Zur Gewissheit schien diese Vermuthung zu werden, als Seebeck und Berzelius und Pontin im Jahre 1808 aus den Ammoniaksalzen und der Ammoniakflüssigkeit durch eine galvanische Batterie, bei welcher der negative Pol in Quecksilber tauchte, ein Amalgam*) erhielten, welches Ammonium-Amalgam genannt wurde

*) Man nennt Legirungen die durch Zusammenschmelzen der festen Metalle

Man glaubte mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass das Ammoniak durch die galvanische Batterie, wie das Kali und Natron, in ein Metall, Ammonium, und in Sauerstoff zersetzt werde. Zwar fand Davy, dass das Ammonium-Amalgam beim Erhitzen nur Ammoniak und Wasserstoff ausgebe, aber das Auftreten des Wasserstoffs wurde der Zersetzung des vorhandenen Wassers durch das Ammonium zugeschrieben, indem sich dies Metall auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu Ammoniak oxydire. Der Sauerstoffgehalt des Ammoniaks wurde, wegen dessen Aehnlichkeit mit den Alkalien, für so gewiss gehalten, dass man, als erneute Analysen doch nur Wasserstoff und Stickstoff als Bestandtheile desselben erkennen liessen, die Einfachheit des Stickstoffs in Zweifel zog und dies Element für die Sauerstoffverbindung eines unbekannten Elements, Nitricum, nahm. Ampère erkannte im Jahre 1816 richtig, dass das Ammoniak nur bei Vorhandensein einer gewissen Menge Wasser mit den anderen Alkalien vergleichbar sei, und dadurch wurde man auf die Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze geführt, welche jetzt allgemeine Geltung hat.

Wenn man Salpetersäure mit Kali neutralisirt und die Lösung verdampft, so resultirt salpetersaures Kali, das ist Salpeter, dessen Zusammensetzung durch die Formel: KaO, NO_5 ausgedrückt wird. Neutralisirt man Salpetersäure mit Ammoniak, so entsteht das dem Kalisalze entsprechende Ammoniaksalz, das salpetersaure Ammoniak; die Formel für dasselbe ist aber nicht: H_3N, NO_5, sondern: $H_3N, NO_5 + HO$; es ist also darin 1 Aeq. Wasser enthalten. Dies Wasser ist nicht Krystallisationswasser, denn es lässt sich auf keine Weise entfernen, ohne dass das Salz selbst eine Zersetzung erleidet; es gehört also wesentlich zur Constitution des Salzes. So ist es in allen Fällen; alle Salze, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, enthalten mindestens 1 Aeq. Wasser, das sich nicht ohne Zersetzung der Salze fortschaffen lässt, und mit den wasserfreien Sauerstoffsäuren, also wenn es an Wasser fehlt, bildet das Ammoniak gar keine den Alkalisalzen entsprechenden Salze. Ammoniak ist es nicht, was in dem salpetersauren Ammoniak die Rolle spielt, welche in dem salpetersauren Kali das Kali spielt, sondern Ammoniak + Wasser (KaO, NO_5 und H_3N, HO, NO_5).

Die Constitution der Ammoniaksalze der Sauerstoffsäuren wird vollständig in Einklang gebracht mit der Constitution der Alkalisalze, überhaupt der Metalloxydsalze der Sauerstoffsäuren, wenn man annimmt, dass in denselben der Wasserstoff des zu ihrer Bildung unerlässlichen 1 Aeq. Wassers, mit H_3N, das ist mit dem Ammoniak zu H_4N, und dieser Körper mit dem Sauerstoff jenes Wassers zu einem Oxyde, zu H_4NO verbunden ist. Die Formel für das salpetersaure Ammoniak: H_3N, HO, NO_5 ändert sich dann in die Formel: H_4NO, NO_5 um, welche sich von

entstehenden Metallgemische, Amalgame die aus Quecksilber und anderen Metallen bestehenden Metallgemische, z. B. Legirung aus Gold und Silber, Amalgam aus Gold und Quecksilber oder Goldamalgam.

der Formel für das entsprechende Kalisalz, KaO, NO_5, nur dadurch unterscheidet, dass sich an der Stelle von Ka der Körper H_4N befindet. Dieser Körper, eine Verbindung von 4 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Stickstoff, spielt also in den Ammoniaksalzen dieselbe Rolle, welche in den Kalisalzen das Metall Kalium und in anderen Metalloxydsalzen das betreffende Metall spielt. Wie in der Einleitung Seite L gesagt worden ist, nennt man solche Verbindungen, welche die Rolle von Elementen spielen können, zusammengesetzte Radicale, und giebt man denselben, wie den Elementen, besondere Namen und Zeichen. Die Verbindung H_4N ist also ein zusammengesetztes Radical, es wird Ammonium genannt (der Name erinnert an die Aehnlichkeit mit Kalium und Natrium), und man bezeichnet es mit Am. Wendet man diese Bezeichnung an, so wird die Formel: H_4NO, NO_5 zu AmO, NO_5, und die Aehnlichkeit der Constitution des salpetersauren Ammoniaks mit dem salpetersauren Kali: KaO, NO_5, springt in die Augen.

Das Ammoniak: H_3N, ist also an und für sich keine entschiedene Base, es kann aus diesem Grunde mit wasserfreien Sauerstoffsäuren keine Salze bilden; trifft es aber mit wasserhaltigen Sauerstoffsäuren zusammen, so wird durch das, was man praedisponirendes Vereinigungsstreben der Säuren nennt, Ammoniumoxyd (H_4NO oder AmO) gebildet, eine Base, ein Oxyd, welches sich mit den Säuren vereinigt. Was man daher gewöhnlich Ammoniaksalze der Sauerstoffsäuren nennt, sind streng genommen nicht Ammoniaksalze, sondern Ammoniumoxydsalze der Sauerstoffsäuren.

Giebt man zu einem Ammoniumoxydsalze eine stärkere Base, deplacirt man also das Ammoniumoxyd, so tritt dies nicht unzersetzt auf, sondern es zerfällt in Ammoniak und Wasser.

Die Ammoniakflüssigkeit, die Lösung des Ammoniaks in Wasser verhält sich unmittelbar wie die Lösung von Ammoniumoxyd, weil sich in ihr neben Ammoniak Wasser findet, weil also unter den geeigneten Verhältnissen sogleich Ammoniumoxyd aus dem Ammoniak entstehen kann. Berzelius nahm in der Ammoniakflüssigkeit selbst schon Ammoniumoxyd an, er meinte also, dass das Ammoniak schon beim Zusammentreffen mit Wasser sich in Ammoniumoxyd verwandle (H_3N und HO geben AmO). Dies scheint offenbar zu weit gegangen, denn danach wäre feuchtes Ammoniakgas Ammoniumoxydgas, und beim Trocknen des Gases, durch Kali oder Kalkhydrat, müsste eine Zersetzung in Ammoniak und Wasser erfolgen. Für die Praxis kann allerdings die Ammoniakflüssigkeit als eine Lösung von Ammoniumoxyd betrachtet werden, und da 17 Gewichtstheile Ammoniak mit 9 Gewichtstheilen Wasser 26 Gewichtstheile Ammoniumoxyd bilden, also 1 Gewichtstheil Ammoniak 1,53 Gewichtstheile Ammoniumoxyd, so darf man nur den Procentgehalt der Ammoniakflüssigkeit mit 1,53 multipliciren, um den Procentgehalt an Ammoniumoxyd zu erfahren, welcher dem Ammoniakgehalt entspricht.

Eine 10procentige Ammoniakflüssigkeit (0,960 specif. Gewicht) entspricht daher einer 15,3procentigen Ammoniumoxydlösung.

Wir werden später, bei dem Chlor, eine Säure kennen lernen, welche keinen Sauerstoff enthält, sondern aus Wasserstoff und Chlor besteht, welche HCl ist. Sie heisst Chlorwasserstoffsäure und giebt den Typus ab für eine Reihe analog zusammengesetzter Säuren, die man Wasserstoffsäuren nennt. Trifft diese Säure mit Kali oder überhaupt einem basischen Oxyde zusammen, so vereinigt sich das Chlor mit dem Kalium, überhaupt den Metallen, zu einem Salze, und der Wasserstoff der Säure und der Sauerstoff der Base verbinden sich zu Wasser:

Chlorwasserstoffsäure { Wasserstoff ——— Wasser
Chlorwasserstoffsäure { Chlor . . .
Kali { Sauerstoff
Kali { Kalium . . ——— Chlorkalium

oder in Zeichen:

HCl und KaO geben KaCl und HO.

Bringt man Ammoniak mit Salzsäure zusammen, so entsteht ein dem Chlorkalium ganz analoges Salz, das Chlorammonium, der bekannte Salmiak, indem der Wasserstoff der Säure an das Ammoniak tritt und das so gebildete Ammonium sich mit dem Chlor vereinigt.

Chlorwasserstoffsäure { Chlor
Chlorwasserstoffsäure { Wasserstoff
Ammoniak . . . Ammoniak ——— Ammonium ——— Chlorammonium.

Man ersieht, dass zur Bildung des Chlorammoniums kein Wasser erforderlich ist; die wasserfreie Chlorwasserstoffsäure kann mit wasserfreiem Ammoniak das Salz Chlorammonium bilden. So ist es durchgehends; die Wasserstoffsäuren verbinden sich mit Ammoniak zu Salzen, auch wenn kein Wasser vorhanden ist, während die Sauerstoffsäuren, aus oben erläutertem Grunde, nur bei dem Vorhandensein von Wasser mit Ammoniak Salze bilden können.

Bringt man Chlorammonium oder ein entsprechendes Ammoniumsalz mit einer Sauerstoffbase, z. B. mit Kalk zusammen, so erhält man Ammoniak und Wasser wie aus einem Ammoniumoxydsalze (siehe oben). Indem sich nämlich das Chlor mit dem Metall der Base verbindet, tritt der Sauerstoff der Base an das Ammonium zu Ammoniumoxyd, welches aber sogleich in Ammoniak und Wasser zerfällt. Auf diese Weise wird das Ammoniak durch Einwirkung von Kalk auf Salmiak erhalten (S. 198).

Das Ammonium ist ein höchst ausgezeichnetes zusammengesetztes Radical und zwar, wie schon gesagt, ein solches, welches die Rolle eines Metalles spielt. Es kann in jeder Verbindung eines Metalles die Stelle des Metalles einnehmen, also die Metalle in allen ihren Verbindungen vertreten. Es verhält sich, wenn man so sagen darf, wie ein zusammengesetztes Metall und seine Verbindungen werden deshalb auch unter den Metallen betrachtet. Am engsten schliesst es sich an das Kalium an, indem seine Verbindungen mit den entsprechenden Kaliumverbindungen

dieselbe Krystallgestalt besitzen oder, wie man sagt, damit isomorph sind. Die Gruppe H_4N tritt an die Stelle von Ka, ohne dass Veränderung der Form dabei stattfindet.

Das Ammonium hat noch nicht isolirt werden können, es zerfällt, bei den Versuchen, es abzuscheiden, in Ammoniak (H_3N) und Wasserstoff (H). Die Verbindung, welche die metallische Natur desselben am besten erkennen lässt, ist das Ammonium-Amalgam; sie wird bei den Metallen abgehandelt werden.

Das Auftreten von Ammoniak bei der Einwirkung von starken Basen (Kali, Kalk u. s. w.) auf die Ammoniumsalze, die sogenannten Ammoniaksalze, giebt im Allgemeinen das Mittel ab, diese zu erkennen. Sollte die Menge des auftretenden Ammoniaks so gering sein, dass das Geruchsorgan nicht bestimmt zu entscheiden wagte, so bilden sich doch noch schwere weisse Nebel von Salmiak, wenn man einen Glasstab über die Masse hält, dessen Spitze in nicht rauchende Salzsäure getaucht wurde. In den Lösungen der Ammoniaksalze bringt eine Lösung von Platinchlorid einen gelben Niederschlag von Platinsalmiak, das ist von Ammonium-Platinchlorid ($Am\,Cl, Pt\,Cl_2$) hervor, der beim Glühen reines Platin, in schwammigem Zustande (Platinschwamm) hinterlässt. Sowohl unmittelbar aus dem Gewichte des Niederschlags, als auch aus dem Gewichte des Platins lässt sich die Menge des Ammoniaks, resp. Ammoniums oder Ammoniumoxyds berechnen. Aus unlöslichen Salzen kann man das Ammoniak durch eine starke Base frei machen und in verdünnte Salzsäure leiten, wodurch eine Lösung von Salmiak entsteht.

Das Aequivalent des Ammoniums und dadurch das des Ammoniaks ergiebt sich aus der Zusammensetzung des Salmiaks, des Chlorammoniums. Die Analyse des Salzes hat gezeigt, dass dasselbe 66,35 Proc. Chlor enthält. Auf 35,5 Gewichtstheile, das ist auf 1 Aeq. Chlor kommen hiernach 18 Gewichtstheile Ammonium ($66,35 : 33,65 = 35,5 : 18$), welche 1 Aeq. Ammonium repräsentiren, da das Salz sicher auf 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Ammonium enthält.

In dem Ammoniak ist das Verhältniss des Stickstoffs zum Wasserstoff auf folgende Weise zu ermitteln. Wie oben angeführt wurde (S. 199), zerfällt das Ammoniakgas, bei anhaltendem Hindurchgehen des elektrischen Funkens, unter Verdopplung des Volumens, in ein Gemenge aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas. Das Verhältniss der beiden Gase in dem Gemenge, aus welchem etwa unzersetztes Ammoniak sehr leicht entfernt werden kann, lässt sich durch einen eudiometrischen Versuch leicht finden. Bringt man z. B. zu 100 Vol. des Gemenges 50 Vol. Sauerstoffgas und lässt man den elektrischen Funken hindurchschlagen, so wird das Volumen auf 37,5 Vol. reducirt. Es sind also 112,5 Vol. Wasserstoff und Sauerstoff verschwunden, natürlich in dem Verhältnisse, in welchem beide Wasser bilden, das ist in dem Verhältnisse von 2 : 1, also in unserem Falle von 75 Wasserstoff und 37,5 Sauerstoff (Seite 119). 100 Vol. des Gemenges enthalten also hiernach 75 Vol. Wasserstoffgas

und 25 Vol. Stickstoffgas, welches letztere man überdies rein erhalten kann, wenn man das überschüssig zugesetzte Sauerstoffgas durch eine Phosphorkugel absorbiren lässt (Seite 117). Die 100 Volumina des Gemenges resultirten aber aus 50 Vol. Ammoniakgas und es haben sich daher zu 50 Vol. Ammoniakgas 75 Vol. Wasserstoffgas und 25 Vol. Stickstoffgas vereinigt, das ist zu 1 Vol. Ammoniakgas $1^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Stickstoffgas, es hat eine Verdichtung von 2 Vol. auf 1 Vol. stattgefunden.

Es wiegen aber:

	gefunden.	berechnet.
$1^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas . .	0,1038	0,10365
$^1/_2$ Vol. Stickstoffgas . . .	0,4856	0,48370
1 Vol. Ammoniakgas. . .	0,5894	0,58735.

Die Wägung des Ammoniakgases hat das specifische Gewicht 0,596 ergeben, was mit der Rechnung, so weit es sich erwarten lässt, übereinstimmt. Die procentische Zusammensetzung des Ammoniaks berechnet sich hieraus zu 17,61 Wasserstoff und 82,39 Stickstoff.

Für die Verwandlung des Volumverhältnisses der Bestandtheile in das Aequivalentverhältniss muss man sich erinnern, dass sowohl bei dem Wasserstoffgase als auch bei dem Stickstoffgase 1 Aeq. durch 2 Vol. repräsentirt wird. $1^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas sind daher gleich $^3/_4$ Aeq. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Stickstoff ist gleich $^1/_4$ Aeq. Stickstoff. Um auf ganze Aequivalente zu kommen, muss man daher mit 4 multipliciren, und man erhält dann 3 Aeq. (6 Vol.) Wasserstoff und 1 Aeq. (2 Vol.) Stickstoff.

Es wiegen nun:

	gefunden.	berechnet.
6 Vol. (3 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas . .	0,4152	0,4146
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffgas . . .	1,9426	1,9348
4 Vol. Ammoniakgas	2,3578	2,3494.

Setzt man, wie das Aequivalent des Wasserstoffs, so auch das Gewicht von 1 Aeq.-Vol. Wasserstoffgas (2 Vol.) = 1, so wird das Gewicht von 4 Vol. Ammoniakgas $\frac{2,3494}{2 \times 0,0691} = 17$. Das Aequivalent des Ammoniums: H_4N hat sich aus der Analyse des Salmiaks (siehe oben) zu 18 ergeben, zieht man davon das Gewicht von 1 Aeq. Wasserstoff, also 1 ab, so bleibt 17 für das Aequivalent des Ammoniaks, woraus hervorgeht, dass 4 Vol. Ammoniakgas das Aequivalent repräsentiren, dass also das Aequivalentvolumen des Ammoniakgases 4 ist.

Ammonium und Ammoniak bilden die Typen für eine grosse Reihe von analogen Verbindungen, deren chemischer Charakter völlig der des Ammoniums oder Ammoniaks ist. Sie entstehen dadurch, dass der Wasserstoff im Ammoniak oder Ammonium, Aequivalent für Aequivalent, gegen gewisse andere Elemente oder Verbindungen ausgetauscht werden

kann. Von besonderem Interesse sind die in neuerer Zeit durch Wurtz und Hoffmann entdeckten Körper dieser Art, bei denen der Wasserstoff, theilweis oder völlig, durch die verschiedensten Kohlenwasserstoffe vertreten ist. Die Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$$

erscheinen, wie ein Blick auf die Formeln zeigt, als Ammoniak, in welchem resp. 1 Aequivalent oder 2 Aequivalente oder alle 3 Aequivalente Wasserstoff gegen den Kohlenwasserstoff: C_4H_5 ausgetauscht sind. Dieser Kohlenwasserstoff wird Aethyl genannt und Wurtz schlägt daher vor, die Verbindungen, analog dem Ammoniak, Aethyliak, Diäthyliak, Triäthyliak zu benennen. Man zieht aber bei uns vor, ihnen die Namen Aethylammin, Diäthylammin u. s. w. zu geben, wonach das Ammoniak consequenterweise·Ammin genannt werden sollte. Der chemische Charakter dieser Verbindungen, welche theils gasförmig, theils flüssig sind, ist, wie schon gesagt, völlig der des Ammoniaks, sie reagiren auf Curcumapapier und geröthetes Lackmuspapier alkalisch wie das Ammoniak und selbst der Geruch erinnert bei einigen an Ammoniak. Mit Sauerstoffsäuren giebt die Verbindung: $\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$, Salze, welche der Formel: $\left.\begin{matrix} H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO$ + Säure entsprechen, in denen also ein Ammoniumoxyd anzunehmen ist, das an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. C_4H_5 enthält; mit Salzsäure (HCl) entsteht das dem Salmiak entsprechende Salz: $\left.\begin{matrix} H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NCl$. Zersetzt man diese Salze durch eine stärkere Base, so wird wieder Aethylammin erhalten.

Wenn in dem Ammonium alle 4 Aequivalente Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff vertreten sind, wie z. B. in dem Salze: $(C_4H_5)_4$ NCl, dem Chlortetráthylammonium, das dem Chlorammonium H_4NCl, dem Salmiak, analog zusammengesetzt ist, so resultirt, bei der Zersetzung durch eine Sauerstoffbase, nicht die dem Ammoniak entsprechende Verbindung, sondern es tritt die dem Ammoniumoxyd entsprechende Verbindung auf, in unserem Falle also $(C_4H_5)_4$ NO. Während also das Ammoniumoxyd selbst nicht isolirt werden kann, weil es bei dem Freiwerden in Ammoniak und Wasser zerfällt, lässt sich das Ammoniumoxyd, in welchem alle vier Aequivalente Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe vertreten sind, im isolirten Zustande darstellen (Hoffmann, Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 78, S. 253).

Anstatt das Aethyliak oder Aethylammin, wie es die Formel: $\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$ veranschaulicht, als ein Ammoniak zu betrachten, worin 1 Aeq. H durch C_4H_5 vertreten ist, kann man dasselbe auch für gewöhnliches Ammoniak nehmen, mit welchem der Kohlenwasserstoff: C_4H_4 verbunden ist, für

$C_4H_4 + H_3N$. Diese Verbindung ist aber eine Verbindung eigenthümlicher Art; denn während im Allgemeinen ein Körper seinen chemischen Charakter völlig verliert, wenn er sich mit einem anderen vereinigt, hat hier das Ammoniak, nach dem Hinzutreten von C_4H_4, seinen chemischen Charakter völlig behalten, da, wie oben gesagt, das Aethyliak das Analogon von Ammoniak ist. Man nennt solche Verbindungen, welche eine höchst interessante und wichtige Classe von chemischen Verbindungen bilden, gepaarte Verbindungen. Das Aethyliak ist hiernach ein mit C_4H_4 gepaartes Ammoniak; C_4H_4 ist der Paarling (Copula), den man in der Formel durch das Zeichen ⌒ mit der Formel für das Ammoniak verbindet: $C_4H_4{}^\frown H_3N$. Der Paarling C_4H_4 erscheint in der Verbindung als ein Anhängsel des Ammoniaks, er lässt den chemischen Charakter des Ammoniaks ganz unverändert. So ist es bei allen gepaarten Verbindungen. Verbindet sich z. B. ein Körper als Paarling mit einer Säure, so neutralisirt er die Säure nicht, so hängt er sich der Säure an, ohne deren saure Eigenschaften zu vernichten, es entsteht eine gepaarte Säure. Kaum brauchte wohl gesagt zu werden, dass diese Ansicht von der Constitution des Aethyliaks auch auf die Constitution der anderen analogen Verbindungen ausgedehnt werden kann. Das Methyliak (Methylammin): $\left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$ ist hiernach $C_2H_2{}^\frown H_3N$, das Diäthyliak: $\left.\begin{matrix}H\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N$ lässt sich betrachten als $(C_4H_4)_2{}^\frown H_3N$ u. s. w.

Nur mit wasserhaltigen Säuren kann sich das Ammoniak, wie erläutert worden, zu Salzen verbinden, da nur bei Gegenwart von Wasser die Möglichkeit zur Bildung von Ammoniumoxyd vorhanden ist und dies wird in den Salzen angenommen. Das Ammoniak vermag sich indessen auch mit wasserfreien Säuren zu vereinigen, aber den Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, mangelt völlig der Charakter von Salzen. Wir verdanken die Kenntniss dieser Verbindungen vorzüglich H. Rose, welcher sie Ammon-Verbindungen genannt hat. Trifft z. B. Ammoniak mit wasserfreier Schwefelsäure (SO_3) zusammen, so entsteht die Verbindung H_3N, SO_3, das Sulfat-Ammon, ein weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver. Reibt man dasselbe mit trockenem Kalk zusammen, so wird nicht Ammoniak entwickelt, wie es bei dem schwefelsauren Ammoniak der Fall ist, ein Beweis, dass sich das Sulfat-Ammon von diesem wesentlich unterscheidet. Auch die Lösung des Sulfat-Ammons verhält sich anders als die des schwefelsauren Ammoniaks, aber sie ändert sich allmälig in eine Lösung des letzteren Salzes um, indem das Ammoniak mit dem vorhandenen Wasser Ammoniumoxyd bildet. Analoge Verbindungen giebt das Ammoniak mit wasserfreier schwefliger Säure und Kohlensäure, sie werden bei den betreffenden Säuren specieller betrachtet werden.

Ueber die Constitution der Ammon-Verbindungen sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, von denen die wahrscheinlichste die zu sein scheint, nach welcher sie nicht Ammoniak enthalten, sondern den Körper H_2N, der den Namen Amid (Ad) führt (siehe unten).

Wenn also Ammoniak (H_3N) und wasserfreie Schwefelsäure (SO_3) zusammenkommen, so vereinigt sich 1 Aeq. Sauerstoff der Säure mit 1 Aeq. Wasserstoff des Ammmoniaks zu Wasser und die übrig bleibenden Verbindungen H_2N und SO_2 vereinigen sich ebenfalls. Das Sulfat-Ammon ist danach $H_2N, SO_2 + HO$, ist wasserhaltiges Sulfamid (siehe unten bei Amid).

Auch mit Salzen kann das Ammoniak Verbindungen eingehen und mit den Chlorverbindungen (Brom- und Jodverbindungen) der nicht metallischen Elemente. Manche Salze nehmen mehrere Aequivalente Ammoniak auf, wenn man sie mit Ammoniakgas zusammenbringt oder wenn man Lösungen der Salze mit Ammoniakflüssigkeit vermischt und verdampfen lässt. In diesen Verbindungen scheint öfters ein Theil des Ammoniaks die Rolle zu spielen, welche das Wasser in wasserhaltigen Salzen spielt, also die Rolle eines ziemlich indifferenten Körpers, und wenn man das Ammoniak als die Wasserstoff-Verbindung des Amids betrachtet, als H Ad, so wird seine Constitution der des Wassers: HO ganz ähnlich. Ein anderer Theil des Ammoniaks ist aber häufig inniger gebunden und man muss daher annehmen, dass dieser in einem anderen Zustande darin vorkommt. Das Wahrscheinlichste ist, dass in diesem Falle ein Theil des Metalls des Salzes sich mit dem Ammoniak zu einem, dem Ammonium analog zusammengesetzten Radicale verbindet, zu einem Ammonium, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall vertreten ist. Die Verbindung von Quecksilberchlorid und Ammoniak, das Quecksilberchlorid-Ammoniak: $Hg\,Cl, H_3N$ erhält hiernach z. B. die Formel: $\left.\begin{matrix}H_3\\Hg\end{matrix}\right\}N, Cl$, nach welcher sie ein Chlorammonium ist, in welchem sich an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums 1 Aeq. Quecksilber befindet. Dem Ammonium entsprechend kann das Radical $\left.\begin{matrix}H_3\\Hg\end{matrix}\right\}N$ Mercurammonium genannt werden. Auf gleiche Weise wird die Verbindung: $Cu\,Cl, H_3N$ zu $\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\}N\,Cl$, zu Cuprammoniumchlorid, das Salz $2\,CuO, SO_3 + H_3N$ zu $CuO, SO_3 + \left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\}NO, SO_3$ zu einem Doppelsalze aus schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Cuprammoniumoxyd. Die Base $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NO, HO$ ist Platosammoniumoxydhydrat. Alle diese Verbindungen werden später ausführlicher betrachtet werden.

Nachdem nun die Eigenschaften des Ammoniaks besprochen sind und namentlich der chemische Charakter desselben erläutert worden ist, kann über sein Vorkommen und über die Art und Weise seiner Entstehung geredet werden.

In der Natur kann sich das Ammoniak nicht im freien Zustande angehäuft finden, weil die Gasform die schnelle Verbreitung desselben und

die chemische Vereinigung mit anderen Körpern in hohem Grade befördert.

Die atmosphärische Luft enthält geringe, jedoch für die Oekonomie der Natur höchst wesentliche Mengen von Ammoniak, oder vielmehr, in Rücksicht auf den Gehalt der Luft an Kohlensäure und Wasserdampf, von kohlensaurem Ammoniumoxyd (S. 135). Da das Ammoniak von porösen Körpern mit grosser Begierde absorbirt wird und da der Regen aus der Luft Ammoniak niederreisst, so müssen sich in der porösen Schicht der Erdoberfläche Ammoniak und Ammoniumsalze finden. Auch tiefer liegende Mineralien und Gesteine enthalten bisweilen Ammoniak absorbirt, von der Zeit ihrer Bildung her, wo die Luft muthmasslich um den Betrag des Stickstoffgehalts aller Pflanzen und Thiere reicher an Ammoniak war, als jetzt. In dem meisten Wasser, im Brunnenwasser, Flusswasser, in Mineralwässern, Salzsoolen, im Meerwasser, kommen geringere oder grössere Spuren von Ammoniumsalzen vor, welche theils aus dem Boden, theils aus der Atmosphäre, theils aus später zu nennenden Quellen herrühren.

Wenige Stoffe können auf so manchfach verschiedene Weise entstehen und sich bilden, wie das Ammoniak und die Ammoniumsalze.

Mengt man Wasserstoffgas und Stickstoffgas in dem Verhältnisse, in welchem dieselben im Ammoniak enthalten sind, so erfolgt keine Vereinigung, weder durch den elektrischen Funken, noch durch hohe Temperatur, noch durch Druck, noch durch Platinschwamm. Setzt man aber zu dem Gemenge Wasserstoffgas im Ueberschuss und Sauerstoffgas hinzu, so entsteht beim Verbrennen und Verpuffen salpetersaures Ammoniumoxyd.

Der Wasserstoff im Momente des Freiwerdens aus einer andern Verbindung, im *status nascens*, scheint sich nicht mit freiem Stickstoff, z. B. mit dem Stickstoff der Luft, zu Ammoniak verbinden zu können. Es ist zwar fast allgemein behauptet worden, dass die Bildung von Ammoniak stattfinde, wenn man stickstofffreie organische Körper, z. B. Zucker und Stärkemehl, ja selbst wenn man Metalle, wie Zinn, Blei, Zink, Eisen, bei Luftzutritt mit Alkalihydrat glühe, indem dann der in Folge der Oxydation dieser Körper aus dem Hydratwasser frei werdende Wasserstoff sich mit dem Stickstoff der Luft vereinige, aber Will (Annalen der Chem. und Pharm., 1842, Bd. 45, S. 95 u. f.) hat diese Behauptung widerlegt und bewiesen, dass unter den angegebenen Umständen niemals Ammoniak zum Vorschein kommt, wenn die Materialien nicht zuvor Ammoniak aus der Luft absorbirt haben und wenn dieselben frei sind von jeder Spur einer Stickstoffverbindung. Die Berührung mit den Händen genügt schon, um das Auftreten von Ammoniak zu veranlassen. Ebenso allgemein wurde angenommen, dass sich Ammoniak stets bei Oxydationsprocessen bilde, wenn dieselben die Folge gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser seien, so z. B. bei dem Rosten (Oxydiren des Eisens), bei der Verwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd — man erklärte hieraus das Vorkommen von Ammoniak in den natürlichen Eisenoxyden und dem eisen-

haltigen Thone — aber Will hat (a. a. O.) gezeigt, dass mindestens bei der Oxydation des Eisens unter den angegebenen Verhältnissen kein Ammoniak entsteht. (Siehe auch Berzelius Jahresbericht Bd. 24, S. 52 und 53).

Der Stickstoff im *status nascens* vermag aber mit Wasserstoff Ammoniak zu bilden. Leitet man ein Gemenge von Stickstoffoxydgas und Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre, welche poröse Körper enthält, z. B. gepulverten Bimsstein, so entsteht Ammoniak. Nimmt man anstatt des Bimssteins Eisenoxyd, so erfolgt die Bildung des Ammoniaks in noch stärkerem Grade, wahrscheinlich dann aber in Folge abwechselnder Reductionen und Oxydationen, also unter Verhältnissen, wo beide Elemente des Ammoniaks im *status nascens* zusammentreffen (Reiset). Lässt man die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs (Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, Untersalpetersäuredampf, ja selbst Salpetersäuredampf) gemengt mit Wasserstoffgas, schwerem Kohlenwasserstoffgas oder Weingeistdampf, in einer Röhre über Platinschwamm gehen, so erfolgt, theils schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen des Platinschwammes, theils beim Erwärmen die Bildung von Ammoniak (Kuhlmann).

Sehr leicht und am gewöhnlichsten und häufigsten entsteht Ammoniak, wenn beide, der Stickstoff und der Wasserstoff, im *status nascens* zusammentreffen. Der Stickstoff aller stickstoffhaltigen organischen Körper wird bei der Fäulniss oder Verwesung derselben in der Form von Ammoniak oder vielmehr von kohlensaurem Ammoniumoxyd ausgeschieden. In den Ställen und in der Nähe von Düngerhaufen kann man diese Ammoniakbildung durch den Geruch wahrnehmen. So wird der Luft und dem Boden, durch Fäulniss und Verwesung, derselbe Körper wiedergegeben, den die Pflanzen während ihres Wachsthums, behufs der Bildung ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile, der Luft und dem Boden entziehen.

Die trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper (Knochen, Horn u. s. w.) ist eine andere reichliche Quelle von Ammoniak und und Ammoniumsalzen, und sie ist es, aus der wir vorzugsweise das Ammoniak und seine Verbindungen gewinnen (siehe Chlorammonium und kohlensaures Ammoniumoxyd). Jede Spur des Stickstoffs dieser Körper entweicht in Verbindung mit Wasserstoff als Ammoniak, wenn man dieselben mit Alkalihydraten glüht, ja schon die Auflösungen der alkalischen Basen veranlassen häufig die Bildung von Ammoniak, wenn man die stickstoffhaltigen Körper damit erhitzt. In den Rübenzuckerfabriken ist diese Ammoniakbildung in auffallendem Grade wahrzunehmen. Eine ganz ähnliche Wirkung üben auch häufig die wasserhaltigen Säuren auf die stickstoffhaltigen organischen Körper aus; sie geben nämlich oft Veranlassung zur Entstehung von Ammoniumsalzen, in Folge des prädisponirenden Vereinigungsstrebens, das ist in Folge ihrer Neigung, sich mit Basen zu vereinigen. Cyanverbindungen und analoge Verbindungen sind es, aus denen namentlich auf diese Weise gewöhnlich Ammoniak erzeugt wird. So giebt Cyanwasserstoffsäure, bei Behandlung mit Salzsäure, Ammoniak

(Chlorammonium) und Ameisensäure, Cyansäure giebt Ammoniak und Kohlensäure, Harnstoff giebt mit Schwefelsäure Ammoniak (schwefelsaures Ammoniumoxyd) und Kohlensäure u. s. w., wie bei dem betreffenden Körper ausführlicher besprochen werden wird.

Erfolgen Oxydationen bei Gegenwart von Salpetersäure (auch Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd) und Wasser gleichzeitig auf Kosten der Sauerstoffs der Säure und des Wassers, so vereinigen sich ganz allgemein der Stickstoff der ersteren und der Wasserstoff des letzteren zu Ammoniak. So entsteht salpetersaures Ammoniumoxyd nicht selten beim Auflösen von Metallen (Eisen, Zink, auch Zinn) in Salpetersäure (Seite 162). Verdünnte Schwefelsäure löst bekanntlich das Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas, setzt man dann tropfenweise nach und nach Salpetersäure hinzu, so wird die Gasentwickelung schwächer und sie kann endlich ganz aufhören; das Zink löst sich dabei fortwährend auf, aber der Wasserstoff wird nun zur Ammoniakbildung verwendet. (Kuhlmann, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 64, S. 233). Feuchtes Stickstoffoxydgas (also Wasserdampf und Stickstoffoxydgas), über glühende Eisenfeile geleitet, giebt Ammoniak; Salpetersäure, Untersalpetersäure, Stickstoffoxydgas liefern mit Schwefelwasserstoff und Wasser Ammoniak; ein Gemenge von Kalihydrat, Salpeter und Zink oder Eisen entwickelt beim Glühen reichlich Ammoniak.

Amid und Imid.

Zeichen: Ad und Id. — Man nennt, wie oben S. 197 gesagt, Amid die Verbindung H_2N, Imid die Verbindung HN. Weder die eine noch die andere dieser Verbindungen ist im isolirten Zustande gekannt, man nimmt sie nur in Verbindungen an.

Die Art und Weise der Bildung von Amidverbindungen ist schon im Allgemeinen angedeutet worden. Sie entstehen, wenn 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks deplacirt oder durch den Sauerstoff oder das Chlor einer anderen Verbindung als Wasser oder Chlorwasserstoff ausgeschieden wird. Einige specielle Fälle werden die Bildung deutlich machen. Erhitzt man das Metall Kalium in Ammoniakgas, so wird Wasserstoffgas frei und es entsteht eine schmelzbare, olivengrüne Substanz, welche als eine Verbindung von Kalium und Amid betrachtet werden kann, als KaH_2N. Kommt diese Substanz mit Wasser zusammen, so tritt 1 Aeq. Sauerstoff des Wassers an das Kalium und verwandelt dies Metall in Kaliumoxyd, während der Wasserstoff des zerlegten Wassers mit dem Amid Ammoniak bildet (KaH_2N und HO geben KaO und H_3N). Nach Kane, welcher vorgeschlagen hat, das Ammoniak selbst als die Wasserstoffverbindung des Amids zu betrachten, als H Ad (siehe oben), erfolgt die Bildung von Amidkalium einfach durch Substitution von Kalium für Wasserstoff (siehe Kalium).

Seit der Entdeckung dieser olivengrünen Substanz wurde die Exi-

stenz eines Körpers, wie das Amid ist, für möglich gehalten, aber es war Dumas, der dieselbe zuerst entschieden in einer Verbindung, dem Oxamid, annahm, welche als der Typus einer grossen Classe ähnlicher Verbindungen betrachtet werden kann. Die Zusammensetzung dieser, von Dumas entdeckten Classe von Amiden lässt sich allgemein dadurch ausdrücken, dass man von einer Verbindung des Ammoniumoxyds mit einer Sauerstoffsäure, ausser dem Wasser, welches das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt, und ausser dem etwa vorhandenen Krystallwasser, noch 1 Aeq. Wasser wegdenkt, zu dessen Bildung die Säure den Sauerstoff, das Ammoniak den Wasserstoff liefert. So ist Oxamid: H_2N, C_2O_2 wasserfreies, oxalsaures Ammoniak (H_3N, C_2O_3), minus der Elemente von 1 Aeq. Wasser. Der empirische Name Oxamid soll die Entstehung aus Oxalsäure anzeigen und so bezeichnet man auf gleiche Weise die analogen Verbindungen. Benzamid ist wasserfreies benzoesaures Ammoniak minus 1 Aeq. Wasser u. s. w. Das oben Seite 212 erwähnte Sulfat-Ammon: H_3N, SO_3 kann, wie gesagt, als wasserhaltiges Sulfamid betrachtet werden, als $H_2N, SO_2 + HO$.

Auch der Sauerstoff mancher Körper, welche nicht entschieden Säuren genannt werden, vermag auf angegebene Weise 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser auszuscheiden und wie erwähnt, kann diese Ausscheidung auch durch Chlor und analoge Elemente bewerkstelligt werden. Als Beispiel einer durch Chlor entstehenden Amidverbindung kann der weisse Körper dienen, welcher sich bildet, wenn man einer Auflösung von Quecksilberchlorid (HgCl) Ammoniakflüssigkeit zugiebt und welcher den Namen weisser Präcipitat führt. Der Körper lässt sich nämlich betrachten als HgCl + HgAd, das ist als eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberamidid und die Entstehung wird durch die folgende Gleichung deutlich:

$$2\,HgCl \text{ und } 2\,H_3N = HgCl + HgAd \text{ und } H_4NCl.$$

Die Formel für diese Verbindung kann aber auch $\left.\begin{matrix}H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}NCl$ geschrieben werden, nach welcher dieselbe die Chlorverbindung eines Ammoniums ist, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Quecksilber vertreten sind, die Chlorverbindung des Dimercurammoniums (Seite 216).

In vielen organischen Verbindungen findet sich H_2N an der Stelle von Wasserstoff oder an der Stelle der, den Wasserstoff vertretenden Verbindung NO_4 (Seite 191) und es entstehen so Verbindungen, die man ebenfalls den Amidverbindungen zuzählen kann. Sie sind ausgezeichnete organische Basen (Zinin's Basen).

Wenn die Zersetzungen, durch welche amidhaltige Körper gebildet werden, noch weiter vorschreiten, das heisst, wenn aus dem Ammoniak nicht 1 Aeq. Wasserstoff ausgeschieden wird, sondern 2 Aeq. Wasserstoff austreten, so entstehen Verbindungen, in denen sich der Körper HN, das ist Imid, annehmen lässt.

Schwefel.

Lat.: *Sulfur*. — Zeichen: S. — Aequivalent: 16 oder 200. — Specifisches Gewicht des Dampfes (von ${}_{1}S$), berechnet: 6,63878 oder 6,000. — $^{1}/_{3}$ Vol. = 1 Aequivalent, also Aequivalentvolumen: $^{1}/_{3}$.

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Er findet sich in der Natur theils frei (gediegener Schwefel), theils verbunden mit anderen Elementen, namentlich mit Metallen zu Schwefelmetallen, mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff und in den Schwefelsäure-Salzen.

Der gediegene Schwefel kommt vorzüglich im Flötzgebirge vor, im Kalkstein, Gyps und Mergel, seltener im Sandstein, Körner, Knollen und Nester bildend oder krystallisirt in rhombischen Octaëdern, so in Italien bei Urbino Reggio, in Sicilien bei Girgenti u. s. w., in Croatien bei Radoboy, in Polen, im Königreich Hannover bei Lüneburg. Die ausgezeichnetsten Krystalle werden in Sicilien (bei Girgenti) angetroffen. Mit erdigen Substanzen gemengt, bildet der Schwefel oft beträchtliche Lager, so in Italien, Mähren, Polen (erdiger Schwefel). In grosser Menge wird der Schwefel von noch thätigen vulkanischen Heerden ausgestossen, theils frei, theils in Verbindung mit Wasserstoff; er bildet in Spalten die Schwefeladern, von denen ein grosser Theil des in den Handel kommenden Schwefels herstammt. Man wird sagen dürfen, dass Sicilien $^{9}/_{10}$ des Schwefels liefert, welcher in den Handel gebracht wird.

Die in der Natur vorkommenden Schwefelmetalle führen die mineralogischen Namen: Glanze, Kiese oder Blenden. Bleiglanz, Eisenkies, (Schwefelkies), Zinkblende sind Verbindungen des Schwefels mit Blei, Eisen und Zink. — Von den in der Natur vorkommenden Schwefelsäure-Salzen sind die verbreitetsten der schwefelsaure Kalk (Gyps) und der schwefelsaure Baryt (Schwerspath). — In geringer Menge geht der Schwefel auch in organische Verbindungen ein, er ist namentlich ein Bestandtheil der eiweissartigen Stoffe, der sogenannten Proteinkörper, so des Eiweisses, des Klebers, der Muskelsubstanz, der Haare, findet sich aber auch noch in einigen anderen Körpern, wie im Senföl, im Oele der Zwiebeln, des Knoblauchs und des Stinkasants.

Der reine Schwefel kommt theils in Cylindern von ein bis anderthalb Zoll Dicke, als Stangenschwefel (*Sulfur citrinum*), theils in Gestalt eines zarten Pulvers, als Schwefelblumen (*Flores sulfuris*), in den Handel. Er besitzt in diesem Zustande die hellgelbe Farbe, welche man schwefelgelb nennt. Dieselbe ist um so satter, je höher die Temperatur; bei — 50° C. erscheint der Schwefel fast farblos (Schönbein). Er zeigt nur, wenn er gerieben wird, einen schwachen eigenthümlichen Geruch und hat keinen Geschmack. Er ist sehr spröde und zerbrechlich; eine Stange desselben, in der warmen Hand gehalten, lässt in der Regel ein knisterndes Geräusch wahrnehmen nnd zerspringt zuweilen,

in Folge der geringen Wärmeleitungsfähigkeit. Gerieben wird er so stark elektrisch, dass man Schwefelkugeln als Elektricitätserreger für Elektrisirmaschinen angewandt hat, und dass er sich beim Pulverisiren an die Reibschale und das Pistill hartnäckig anhängt und deshalb nur schwierig in ein feines Pulver verwandeln lässt.

Der Schwefel ist schmelzbar. — Die Erscheinungen, welche es beim Schmelzen zeigt, sind eigenthümlich und sehr bemerkenswerth. Er schmilzt bei 111,5° C. zu einer hellgelben, dünnflüssigen Flüssigkeit; diese wird bei stärkerem Erhitzen immer dunkler, bei 250 bis 260° fast schwarz und dabei so zähflüssig, dass sie aus dem umgekehrten Gefässe nicht ausfliesst; in noch höherer Temperatur kehrt dann die frühere Dünnflüssigkeit, nicht aber die hellere Farbe zurück, und bei 420° C. fängt sie an zu sieden und verwandelt sich in braunrothen Schwefeldampf.

Ueber der Spirituslampe mit ringförmigem Dochte lässt sich der Schwefel mit Leichtigkeit aus einer kleinen Retorte destilliren. Der in den Hals der Retorte gelangende Schwefeldampf wird anfangs durch die kalte Luft, mit welcher er sich mischt, zu einem zarten, hellgelben Staube verdichtet und in die Vorlage geführt, später, wenn die Temperatur der Luft höher geworden, verdichtet er sich aber zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche zahflüssig in die Vorlage fliesst und hier krystallinisch erstarrt (siehe unten).

Wasser löst den Schwefel nicht auf, Alkohol, ätherische Oele, z. B. Terpentinöl, nehmen selbst in der Wärme nur wenig davon auf; ausgezeichnete Lösungsmittel für denselben sind aber Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, die ihn in sehr bedeutender Menge auflösen (siehe unten).

An der Luft erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit blassblauer Flamme zu gasförmiger schwefliger Säure (SO_2), welche den bekannten erstickenden Geruch besitzt, den man als den Geruch nach brennendem Schwefel bezeichnet. Er verzehrt den Sauerstoff von eingeschlossener Luft bei seiner Verbrennung vollständiger, als es kohlenstoffhaltige brennende Körper thun und aus diesem Grunde und auch deshalb, weil die entstehende schweflige Säure einen hemmenden Einfluss auf die Verbrennung anderer Körper ausübt, kann der Schwefel, unter manchen Umständen, als feuerlöschendes Mittel benutzt werden; eine Handvoll brennender Schwefelfäden in einen brennenden Schornstein gehalten, giebt das einfachste Mittel ab, diesen zu löschen. Auch bei dem Verbrennen in Sauerstoffgas wird nur schweflige Säure, keine höhere Oxydationsstufe gebildet.

Mit den meisten Metallen verbindet sich der Schwefel sehr leicht; einige, wie Kupfer und Silber, verbrennen im Schwefeldampfe, wie das Eisen im Sauerstoffgase. Man erhitzt, um dies zu zeigen, Schwefel in einem kleinen Glaskolben, bis dieser ganz mit dem dunkelrothbraunen Schwefeldampfe erfüllt ist, und bringt dann dünne Blättchen oder dünne Drahtspiralen der Metalle hinein, oder man erhitzt den untern Theil eines Flintenlaufs (wo sich das Zündloch befindet) zum Glühen,

wirft dann einige Stücke Schwefel in denselben, verkorkt ihn und hält die Metalle in den Dampfstrom, welcher aus dem Zündloche herausgetrieben wird (Hare). Mengt man Eisen, Kupfer oder einige andere Metalle im fein zertheilten Zustande mit Schwefelblumen und erhitzt man das Gemisch in einem Glaskölbchen, so schmilzt zuerst der Schwefel und einige Augenblicke darauf geht die chemische Vereinigung unter äusserst lebhaftem Erglühen der ganzen Masse vor sich (Seite 34).

Auch mit Phosphor, mit Chlor, Brom, Jod und Kohlenstoff verbindet sich der Schwefel direct, nicht aber mit Wasserstoff und Stickstoff.

Sehr interessant ist die Wirkung, welche der Schwefel auf alkalische Basen ausübt. Kocht man z. B. Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch mit gepulvertem Schwefel, so löst sich derselbe und es entstehen braune Lösungen, worin Schwefelmetall und Unterschwefligsäure-Salz enthalten ist. Es verbindet sich nämlich ein Theil des Schwefels mit den Metallen Kalium, Natrium oder Calcium, der deplacirte Sauerstoff wird aber nicht frei, sondern tritt an einen andern Theil Schwefel und oxydirt diesen zu unterschwefliger Säure (S_2O_2), welche sich mit der Base vereinigt. Z.B.:

$$3\,KaO \text{ und } 12\,S \text{ geben: } 2\,Ka\,S_5 \text{ und } KaO, S_2\,O_2.$$

Dass auf 1 Aeq. Unterschwefligsäure-Salz 2 Aeq. Schwefelkalium (hier fünffach Schwefelkalium) entstehen, hängt davon ab, dass die unterschweflige Säure 2 Aeq. Sauerstoff enthält, in Folge dessen 2 Aeq. Kali ihres Sauerstoffs beraubt werden. Wie wir später sehen werden, wirken Chlor, Brom und Jod in ganz ähnlicher Weise auf die alkalischen Basen.

Der Schwefel kann leicht krystallisirt erhalten werden und er besitzt die Fähigkeit, in zwei ganz verschiedenen Krystallformen auftreten zu können*); er ist, wie man sagt, d i m o r p h. Aus den Auflösungen in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Terpentinöl scheidet er sich in h e l l g e l b e n, durchscheinenden, wachsglänzenden, rhombischen Octaëdern (ein- und einaxig) ab, und dieselbe Form besitzen die durch Sublimation entstehenden Krystalle, so wie die schönen durchscheinenden Krystalle des natürlichen (gediegenen) Schwefels, welche ebenfalls durch Sublimation entstanden sind. Lässt man aber geschmolzenen Schwefel langsam erstarren, so bilden sich durchscheinende, schiefe, rhombische Säulen (zwei- und eingliedrig), welche eine b r a u n g e l b e Farbe besitzen. Um durch Schmelzen und Erstarrenlassen isolirte Krystalle des Schwefels zu erhalten, wird auf folgende Weise verfahren: Man schmilzt eine beträchtliche Menge Schwefel in einem irdenen Tiegel und lässt ihn erkalten, bis er anfängt zu erstarren, dann durchstösst man die erstarrte Decke, welche sich auf der Oberfläche gebildet hat, und giesst aus der Oeffnung langsam den noch flüssigen Antheil aus. Wird nun, nach dem völligen Erkalten, die Decke vorsichtig abgebrochen oder mit einer heissen Eisenstange abgeschmolzen — wobei man den Tiegel so hält, dass die Oeffnung nach

*) Verschieden nennt man Krystallformen, welche nicht ein und demselben Krystallsysteme angehören.

unten gekehrt ist —, so findet man die Höhlung des Tiegels mit schönen Krystallen ausgekleidet. Lässt man den geschmolzenen Schwefel erkalten, ohne den flüssigen Antheil von dem schon erstarrten zu trennen, so wachsen die Krystalle durch einander und man erhält nur eine strahlig krystallinische Masse. Im Kleinen kann man die Krystallisation des Schwefels sehr gut beobachten, wenn man ihn in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre zum Schmelzen erhitzt und erstarren lässt.

Die erwähnten zwei verschiedenen Krystallformen gehören zwei verschiedenen allotropischen Zuständen des Schwefels an, oder repräsentiren den Schwefel in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen (Einleitung Seite IL). Frankenheim hat den in Rhombenoctaëdern, einund einaxig, krystallisirenden Schwefel Alpha-Schwefel (αS), den in schiefen rhombischen Prismen, zwei- und eingliedrig, auftretenden Schwefel, den prismatoidischen Schwefel, Beta-Schwefel (βS) genannt und bezeichnet, und Berzelius hat diese Benennungs- und Bezeichnungsweise für allotropische Zustände im Allgemeinen angenommen.

Es ist oben gesagt worden, dass der geschmolzene Schwefel bei stärkerem Erhitzen dunkel, braunroth, erst zähflüssig und dann wieder dünnflüssig werde. Erkältet man den bis zum Sieden erhitzten, braunrothen Schwefel rasch, etwa dadurch, dass man ihn in dünnen Fäden in kaltes Wasser fallen lässt, so bleibt er längere Zeit hindurch braunroth und weich; er ist dann in sogenannten amorphen Schwefel verwandelt, welcher einen dritten allotropischen Zustand des Schwefels, den Gamma-Schwefel (γS), darstellt.

Schwarze Körner, die sich beim Schmelzen des Schwefels bei höherer Temperatur ausscheiden und die in dem rothen Schwefel grün erscheinen, sind wahrscheinlich eine vierte Form des Schwefels, δS. Ueber den Schwefel in den verschiedenen Zuständen haben Frankenheim (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 1 und Bd. 54, S. 430), Marchand und Scheerer (ebendaselbst Bd. 24, Seite 133) werthvolle Arbeiten geliefert. Ueber die Krystallisation des Schwefels siehe auch Brame, Pharmaceutisches Centralblatt. 1851. S. 900.

Werden Schwefelblumen in kleinen Mengen auf einer Glasplatte vorsichtig erhitzt, so schmelzen sie zu fast farblosen Tropfen. Diese Tropfen sind αS im geschmolzenen Zustande. Sie erstarren beim Erkalten nicht sofort wieder, sondern bleiben Tage, ja Wochen lang flüssig, in Folge von dem, was man Ueberschmelzung nennt. Aus solchen Tropfen besteht auch der gelbe Staub, welcher sich bei der Destillation des Schwefels anfangs bildet (siehe oben), sie sind oft perlschnurartig an einander gereiht und erstarren später krystallinisch zu kleinen, hellgelben Kugeln (siehe unten Schwefelblumen). Lässt man grössere Mengen von geschmolzenem Schwefel langsam und ruhig erkalten, so sinkt das Thermometer auf den Schmelzpunkt, welcher, nach Marchand und Scheerer, bei 111,5° C. gesetzt werden kann, und erhält sich einige Zeit auf dieser Temperatur; rührt man dann aber um, so steigt es auf

113° und bleibt auf diesem Punkte, bis die Masse so dick geworden ist, dass sie nicht mehr umgerührt werden kann; dann fängt es wieder an zu sinken.

Erhitzt man einen Tropfen geschmolzenen Schwefel auf einer Glasplatte stärker, so färbt sich derselbe mehr und mehr bräunlich gelb und endlich braunroth. Die bräunlich gelbe Farbe zeichnet den geschmolzenen βS aus, die rothe Farbe ist die Farbe von γS. Dass nicht ein allmäliger Uebergang aus βS in γS stattfindet, kann man leicht durch das Mikroskop erkennen, wenn der Tropfen so breit ist, dass es möglich ist, ihn an einer Stelle stärker als an der andern zu erhitzen; es zeigt sich dann nämlich eine scharfe Grenze zwischen dem gelben und dem rothen Schwefel. Die gelbe und die rothe Farbe behält der Tropfen kürzere oder längere Zeit nach dem Erkalten bei. Werden grössere Mengen Schwefel in einem Schmelztiegel geschmolzen, so steigt die Temperatur unausgesetzt bis auf 250 bis 260° C., hier bleibt das Thermometer einige Zeit stationair oder es schwankt selbst auf und ab, dann steigt es wieder regelmässig bis auf 420° C., den Siedepunkt, nach Frankenheim. Hieraus lässt sich schliessen, dass die Umänderung von βS in γS bei ungefähr 250° C. erfolgt und dass dabei Wärme gebunden wird. Jenseits der Temperatur von 250 bis 260° C. hat man den geschmolzenen γS, und 420° C. ist der Siedpunkt von γS, bei welchem derselbe nicht mehr zähflüssig, sondern selbst dünnflüssiger als Wasser ist. Lässt man den bis zum Siedepunkte oder überhaupt über 260° C. erhitzten Schwefel langsam erkalten, so bleibt zwischen 250 bis 260° C. das Thermometer, aus eben angegebener Ursache, wieder stationair, und noch weit unterhalb dieser Temperatur erhält sich die dunkle Farbe des γS.

Das specifische Gewicht des Schwefels in diesen drei Zuständen ist nicht dasselbe; αS besitzt das höchste, γS das niedrigste specifische Gewicht. Marchand und Scheerer fanden das specifische Gewicht des natürlichen Schwefels, αS, 2,066, des aus Auflösungen krystallisirten Schwefels, ebenfalls αS, 2,045 *), das specifische Gewicht des durch Schmelzen krystallisirten Schwefels, βS, 1,962, das des braunen, weichen, amorphen Schwefels, γS, 1,957. Deville giebt das specif. Gewicht von αS zu 2,07, von βS zu 1,96, von γS zu 1,91 an.

Weder βS noch γS lassen sich, ohne Veränderung zu erleiden, das heisst, ohne in αS überzugehen, längere Zeit aufbewahren. Die durch Schmelzen auf oben beschriebene Weise erhaltenen bräunlich gelben prismatoidischen Krystalle von βS werden in Ruhe oft schon nach wenigen Stunden, weit rascher bei Erschütterung oder wenn man sie ritzt, undurchsichtig hellgelb, in Folge davon, dass die Theilchen dieser Krystalle sich zu Krystallen von αS ordnen. Die gelb und undurchsichtig gewordenen Krystalle von βS sind also Afterkrystalle, welche aus kleinen Krystallen

*) Das specifische Gewicht des in der Natur vorkommenden αS ist muthmasslich durch fremde Einmengungen etwas grösser. (M. und S.)

von αS bestehen, die innerhalb der Form von βS zusammenliegen. Der frisch gegossene Schwefel und der bei der Destillation des Schwefels im flüssigen Zustande übergegangene und in der Vorlage krystallinisch erstarrte Schwefel ist erstarrter βS, er ist durchscheinend, braungelb, bekommt aber bald hellgelbe Flecke und ändert sich allmälig völlig in ein Aggregat von Krystallen des αS um und wird dadurch undurchsichtig. Kaum brauchte wohl noch gesagt zu werden, dass der Uebergang aus βS in αS, welcher oft erst in sehr langer Zeit vollständig erfolgt (Deville, Pharmaceutisches Centralblatt. 1848. S. 106) mit Vergrösserung des specifischen Gewichts verbunden ist; bemerkt zu werden aber verdient, dass αS nicht allein durch Schmelzen in βS übergeführt wird, sondern dass es hinreicht, αS in einer dem Schmelzpunkte (111,5) nahen Temperatur längere Zeit hindurch zu erhalten, um diese Umänderung zu bewerkstelligen. Die Verminderung des specifischen Gewichts zeigt diese Veränderung an und in der Kälte stellt sich, nach einiger Zeit, das frühere specif. Gewicht wieder ein (Marchand und Scheerer). γS, der weiche, amorphe, rothe Schwefel, erhärtet in kürzerer oder längerer Zeit ebenfalls zu einem Aggregat von Krystallen von αS und wird dann hellgelb und starr *).

Die specifische Wärme von αS ist von Regnault = 0,20259 gefunden worden; durch einen Versuch, welcher indess nur ein annäherndes Resultat geben konnte, fanden Marchand und Scheerer die specifische Wärme von βS = 0,20684.

Wenn man, nach Deville (Pharmaceutisches Centralblatt 1848, Seite 200) weichen braunrothen Schwefel ein zweites Mal umschmilzt und rasch erkalten lässt, so entfärbt er sich dabei nicht, sondern behält er die rothe Farbe bis zum Augenblicke der Krystallisation und selbst die entstehenden prismatischen Krystalle sind mehr oder weniger roth gefärbt. Diese Färbung ist von nun an sehr constant, sie erhält sich, wenn man den Schwefel bei niederer Temperatur schmilzt, und rasch oder langsam erkalten lässt, aber mit der Zeit werden die rothen Prismen undurchsichtig, unter Erhöhung des specifischen Gewichts, wie die gewöhnlichen braungelben Prismen. Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff ist roth; dieselbe setzt beim Verdampfen erst Rhomboeder ab, deren gelbe Farbe sich etwas ins Orange zieht, später entstehen Prismen, denen aus geschmolzenem Schwefel ähnlich, die anfangs roth sind, bald aber gelb werden und zuletzt scheidet sich, warzenförmig, eine weiche Masse aus.

---

*) Nach Frankenheim ist der sogenannte amorphe Schwefel ebenfalls krystallinisch. Der sogenannte amorphe Zustand der Körper zeigt sich, nach ihm, immer dann, wenn die Bildung bestimmter Krystalle durch Dazwischenlagerung eines anderen Körpers verhindert wird. Im γS wird die vollkommene Krystallisation durch beigemengten β und αS gehindert. Man wird indess das Wort amorph recht wohl zur Bezeichnung dieser Erscheinung beibehalten können (siehe die treffliche Abhandlung im Journal für prakt. Chem. Bd. 54, S. 430 u. f.).

Dies scheint darauf hinzudeuten, dass sich die verschiedenen Zustände des Schwefels selbst in Lösungen erkalten können.

Es scheint keinem Zweifel unterworfen zu sein, dass der Schwefel in den drei verschiedenen Zuständen einen verschiedenen Dampf bilde. Beim Erhitzen des Schwefels beginnt derselbe zu verdampfen, noch ehe er vollständig geschmolzen ist, wobei sich ein eigenthümlicher Geruch zeigt, und schmilzt man Schwefel, bei nicht sehr erhöhter Temperatur, in einer Retorte, so setzen sich an deren Wölbung kleine Tröpfchen an. Frankenheim beobachtete die Entstehung grosser Blasen eines farblosen Dampfes in schmelzendem Schwefel, welcher vollständig wieder verdichtet wurde. Der bei niederer Temperatur sich bildende farblose Schwefeldampf ist wahrscheinlich der Dampf von $_{\alpha}S$. Der Dampf, welcher bei 420° C., dem Siedepunkte von $_{\gamma}S$, entsteht, ist braunroth, wie man es bei der Destillation von Schwefel aus einer Retorte beobachten kann; es ist der Dampf von $_{\gamma}S$. Das specifische Gewicht desselben ist von Dumas zwischen 6,510 und 6,617, von Mitscherlich 6,900 gefunden worden. Das specifische Gewicht des Dampfes von $_{\alpha}S$ und $_{\beta}S$ hat nicht durch Versuche ermittelt werden können. Berechnet man das specifische Gewicht des Schwefeldampfes aus dem specifischen Gewichte des Schwefelwasserstoffgases, unter der Annahme, dass dies Gas dem Wassergase analog zusammengesetzt ist, dass nämlich 1 Vol. desselben aus 1 Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf entstanden ist, so erhält man die Zahl 2,442. Das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffgases (das Gewicht von 1 Vol.) ist nämlich 1,1912 gefunden worden; zieht man davon das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas, also 0,0691 ab, so bleibt 1,1221 für $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf, was für 1 Vol., wie gesagt, 2,2442 giebt. Nach dieser Zahl repräsentirt 1 Vol. Schwefeldampf 1 Aeq. Schwefel. Berechnet man, unter dieser Voraussetzung, das specifische Gewicht des Schwefeldampfes aus dem Aequivalentgewichte des Schwefels, so erhält man die Zahl 2,21126*), und diese Zahl wird für das richtigere Gewicht des Schwefeldampfes im Schwefelwasserstoffgase genommen, weil sich das Aequivalent des Schwefels mit grösserer Genauigkeit ermitteln lässt, als das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffgases. Man erkennt sofort, dass das von Dumas und Mitscherlich, durch directe Wägung, gefundene specifische Gewicht des Schwefeldampfes dreimal grösser ist, als das aus dem specifischen Gewichte des Schwefelwasserstoffgases berechnete, und corrigirt man jenes nach diesem, so wird es $3 \times 2,21126$, also 6,66378. Deshalb sagt man nun wohl, dass 1 Aeq. Schwefel durch $^1/_3$ Vol. Schwefeldampf repräsentirt werde, und dass 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas gebildet sei aus 1 Vol. Wasserstoffgas und $^1/_6$ Vol. Schwefeldampf. Schon oben ist hervorgehoben worden, dass der Dampf,

*) Ist 1 Vol. Sauerstoffgas = 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Vol. Schwefeldampf = 1 Aeq. Schwefel, so verhalten sich die specifischen Gewichte des Sauerstoffgases und Schwefeldampfes wie die Aequivalente des Sauerstoffs und Schwefels. Also $100 : 200 = 1,10563 : x$; $x = 2,21126$.

dessen specifisches Gewicht Dumas und Mitscherlich durch directe Wägung ermittelt haben, der Dampf von γS sei; es ist aber sehr wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass in dem Schwefelwasserstoffgase und in den meisten Verbindungen des Schwefels der Schwefel nicht als γS, sondern als αS vorkommt*), und man darf daher glauben, dass, wenn es möglich wäre, das specifische Gewicht des Dampfes von αS zu ermitteln, dies mit dem aus dem Aequivalente des Schwefels berechneten specif. Gewichte übereinstimmen würde (siehe auch schweflige Säure).

An das eben Besprochene lassen sich interessante Betrachtungen knüpfen. Die specifischen Gewichte der Dämpfe von αS, βS und γS scheinen in einem einfachen Verhältnisse zu einander zu stehen. Der Dampf von γS ist dreimal so dicht, als der von αS; vielleicht hat der Dampf von βS ein doppelt so grosses specifisches Gewicht, als der von αS. Hiernach scheint die Allotropie in einem Verhältnisse begründet zu sein, welches wir an zusammengesetzten Körpern Polymerie nennen. Unter der Annahme, dass in jedem der drei Zustände des Schwefels 1 Vol. Dampf 1 Aeq. ausmacht, hat γS ein dreimal so hohes Atomgewicht als αS. Vielleicht kommt in den Supersulphureten des Kaliums u. s. w. und in den Säuren des Schwefels, welche 2, 3 und 4 At. Schwefel enthalten, der Schwefel nicht als αS vor.

Es ist oben S. 222 angeführt worden, dass der Schwefelkohlenstoff ein ausgezeichnetes Lösungsmittel des Schwefels sei. Nach Deville nimmt der Schwefelkohlenstoff bei 12° C. von dem Schwefel in den verschiedenen Zuständen gleichviel, nämlich ein Drittheil seines Gewichts auf. Der Schwefel kann aber auch in einer Modification auftreten, in welcher er in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. So lassen, nach Deville, prismatischer Schwefel und rasch erkälteter Schwefel z. B. Schwefelblumen, bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff immer einen Rückstand von unlöslichem Schwefel zurück und Fordos und Gélis fanden solchen in den Absätzen aus der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser, der Unterschwefligsäure-Salze durch Salzsäure, der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff und erhielten ihn bei der Bereitung des Schwefelstickstoffs. Dieser unlösliche Schwefel schmilzt etwas schwieriger als gewöhnlicher Schwefel und wird durch Schmelzen in gewöhnlichen Schwefel umgewandelt (Pharmaceutisches Centralblatt 1851. S. 294).

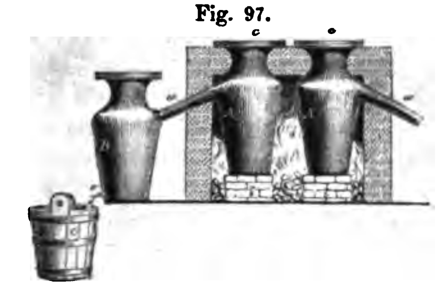
Nachdem nun die Eigenschaften des Schwefels erläutert sind, kann die fabrikmässige Gewinnung des Schwefels besprochen werden. Der gediegene Schwefel wird durch Handarbeit, durch Ausschmelzen oder durch eine rohe Destillation von der begleitenden Bergart und dem

---

*) Wenn man Schwefel in fetten Oelen bei mässig hoher Temperatur auflöst, so scheidet sich, beim Erkalten der Lösung, ein grosser Theil desselben als gelbes Pulver wieder aus; erhitzt man aber die Auflösung stärker, wie es zur Darstellung von *Balsamum sulphuris* geschehen muss, so bleibt der Schwefel gelöst und man erhält eine zähe gallertartige Masse. Das *Bals. sulphuris* enthält wahrscheinlich γS.

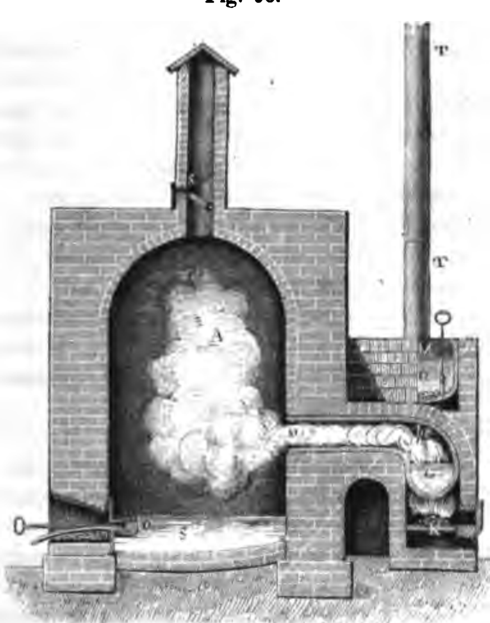
Gesteine getrennt. Man giebt für diese Destillation, welche an Ort und Stelle geschieht, das schwefelhaltige Gestein in irdene Töpfe *A*, Figur 97, von etwa 20 Liter Capacität, die in zwei Reihen neben einander stehen, verschliesst dieselben durch aufgekittete Deckel *c* und umgiebt sie mit Feuer. Die Schwefeldämpfe treten durch die Röhre *a* in die Vorlagen *B*, welche aus ähnlichen Töpfen bestehen; sie verdichten sich darin zu flüssigem Schwefel, der in das darunter stehende, mit Wasser gefüllte Gefäss fliesst oder von Zeit zu Zeit in dies abgezapft wird.

Fig. 97.



Der so gewonnene Schwefel kommt unter dem Namen Rohschwefel in den Handel, er besteht aus krystallinischen Massen von schmutzig gelber Farbe und wird für die verschiedenen Anwendungen, wenn es erforderlich, durch Umschmelzen und Absetzenlassen oder durch eine zweite Destillation gereinigt (geläutert).

Fig. 98.



In Frankreich wird diese Destillation des Rohschwefels behufs der Gewinnung der Schwefelblumen und des Stangenschwefels auf folgende Weise ausgeführt. Eine geräumige gemauerte Kammer *A* Figur 98, steht durch einen Kanal *D* mit dem gusseisernen Kessel *G* in Verbindung, unter welchem sich eine Feuerungsanlage befindet — deren Schornstein mit *T* bezeichnet ist — um ihn erhitzen zu können. Ehe der Rauch in den Schornstein tritt,

benutzt man ihn zum Erhitzen des Kessels *M*, um darin den Rohschwefel zu schmelzen, welcher dann durch eine mit einem Zapfen zu verschliessende Röhre *b* in den unteren Kessel *G* fliesst. In diesem wird nun der Schwefel so stark erhitzt, dass er sich in Dämpfe verwandelt. Die Luftströmung, welche in Folge davon entsteht, dass die über *G* befindliche, mit den Schwefeldämpfen gemengte heisse Luft im oberen Theile des Kanales *D* in die Kammer und in die Höhe tritt, während die kältere Luft der Kammer im unteren Theile des Kanales in entgegengesetzter Richtung nach dem Kessel hinströmt, führt die gebildeten Schwefeldämpfe unausgesetzt in die Kammer, wo sie sich durch Abkühlung zu einem zarten Pulver, den Schwefelblumen, verdichten. Da der Schwefeldampf bei der Verdichtung seine Wärme abgiebt, so erhitzt sich die Kammer nach einiger Zeit (die nach der Grösse der Kammer verschieden sein wird) so stark, dass der darin befindliche pulverförmige Schwefel schmilzt und dass sich darin die Schwefeldämpfe nur zu tropfbarflüssigem Schwefel verdichten. Nach noch länger fortgesetztem Arbeiten wird endlich die Temperatur der Kammer so hoch werden, dass die Verdichtung der Dämpfe nicht vollständig mehr erfolgen kann; man muss dann die Destillation unterbrechen und den flüssigen auf dem Boden der Kammer befindlichen Schwefel S durch die Oeffnung *o* ablassen. Durch Eingiessen des abgelassenen flüssigen Schwefels in schwach befeuchtete hölzerne, etwas konische Formen, Fig. 99, deren Oeffnung durch einen Stempel *n* verschlossen ist, verwandelt man ihn in den Stangenschwefel des Handels. Es leuchtet ein, dass es ganz in dem Willen des Fabrikanten liegt, ob sich Schwefelblumen oder geschmolzener Schwefel in der Kammer finden sollen. Sollen nur Schwefelblumen dargestellt werden, so muss man die Arbeit nach einigen Destillationen unterbrechen und die Kammer abkühlen lassen. Die Schwefelblumen werden durch eine besondere Thür aus der Kammer herausgenommen.

Fig. 99.

m

n

Sollte durch zu starke Erhitzung eine Entzündung des Schwefeldampfes in der Kammer stattfinden, so dient die Klappe *s* als Sicherheitsventil, indem sie den ausgedehnten Gasen einen Ausweg öffnet.

Die Schwefelblumen bestehen anfangs aus weichen, durchscheinenden Kügelchen von αS, welche perlschnurartig an einander gereiht sind und nach einiger Zeit zu hellgelben, undurchsichtigen, krystallisirten Kügelchen erstarren. Der Stangenschwefel ist, eben gegossen, krystallinischer, bräunlichgelber, durchscheinender βS; er bekommt bald hellgelbe Flecke und ändert sich allmälig völlig in eine hellgelbe, undurchsichtige Masse von αS um.

Wie die Superoxyde in höherer Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffs ausgeben, unter Zurücklassung einer niedrigeren Oxydationsstufe, so entlassen auch einige Schwefelverbindungen, einige Sulphurete, einen Theil des Schwefels, unter Zurücklassung einer Schwefelverbindung von geringerem Schwefelgehalte. Die in der Natur ziemlich häufig vorkom-

mende Verbindung des Eisens mit Schwefel, welche den Namen Eisenkies oder Schwefelkies führt und welche nach der Formel: FeS_2 zusammengesetzt ist, verhält sich auf diese Weise; sie giebt nämlich, wenn sie bei Ausschluss der Luft hinreichend stark erhitzt wird, ohngefähr die Hälfte (26 Proc.) des Schwefels ab und es bleibt eine niedrigere Schweflungsstufe des Eisens zurück. Man benutzt deshalb in einigen Gegenden den Schwefelkies zur Gewinnung von Schwefel, indem man denselben in eisernen oder irdenen konischen Röhren (Schwefelröhren) erhitzt, welche neben einander, etwas geneigt, über einer Feuerung liegen und zwar so, dass beide Oeffnungen aus dem Mauerwerk hervorragen. Die höher liegende, weitere Oeffnung, durch welche man den Schwefelkies einträgt und aus welcher man, nach dem Abtreiben, den Rückstand, die Schwefelbrände, Abbrände, auszieht, ist während des Treibens mit einer Scheibe verschlossen und verschmiert; aus der vorderen engeren Oeffnung gelangt der Schwefeldampf oder der flüssige Schwefel in die gusseisernen Vorsetzkästen, in denen sich Wasser befindet. Die Ausbeute beträgt nur etwa 15 Proc., weil man, um Schmelzung zu vermeiden, nicht zu stark erhitzen darf. Die Schwefelbrände werden auf Eisenvitriol verarbeitet (s. schwefelsaures Eisenoxydul).

Beim Erhitzen von Schwefelkies unter Luftzutritt verbrennt der Schwefel desselben zu schwefliger Säure und das Eisen zu Eisenoxyd. Das auf diese Weise, nämlich unter Luftzutritt, behufs der Entschweflung ausgeführte Erhitzen des Schwefelkieses und anderer schwefelhaltiger Erze wird das Rösten der Erze genannt. Werden Schwefelkies oder Schwefelkies enthaltende Erze in dickeren Lagen, in Rösthaufen, geröstet, wobei sie, nachdem sie durch eine Holzlage angezündet sind, von selbst fortfahren zu brennen, so treibt die Hitze, welche bei dem Verbrennen der unteren Schichten des Kieses frei wird, aus den darüber liegenden Schichten, wie bei der Destillation in den Schwefelröhren, den Schwefel aus. Der Schwefeldampf verdichtet sich auf der oberen Fläche der Rösthaufen und der flüssige Schwefel fliesst in angebrachte Vertiefungen, aus denen er von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. Auf diese Weise gewinnt man z. B. Schwefel am Harze bei dem Rösten der Rammelsberger Erze in Rösthaufen. Hie und da bilden sich auch Schwefelkrystalle (αS) auf den Rösthaufen.

Wird das Rösten des Schwefelkieses oder der Schwefelkies enthaltenden Erze in Oefen ausgeführt, so entweicht, aus eben besprochenen Ursachen, ebenfalls ein Theil Schwefel unverbrannt und setzt man mit dem Röstofen lange Kanäle in Verbindung, so lagert sich darin der durch den Gasstrom fortgerissene Schwefel in Pulverform ab. Derselbe ist sehr unrein und muss durch eine Destillation gereinigt werden.

Die Anwendung des Schwefels ist eine sehr manchfaltige. Wegen der Leichtentzündlichkeit benutzt man ihn schon seit langer Zeit zu Schwefelhölzern, Schwefelfäden und Zündhölzern. Er dient ferner zum Schwefeln (Bleichen) von Wolle, Stroh und Holz (siehe schweflige Säure). Die bedeutendste Anwendung erleidet er aber zur Fabrikation der Schwe-

felsäure, des Schiesspulvers und ähnlicher Gemische. Auch zur Bereitung von Zinnober so wie als Medicament wird er gebraucht.

Die Reinheit des Schwefels giebt sich im Allgemeinen durch eine reine hellgelbe Farbe zu erkennen. Durch eine Beimengung von Selen, welche bei dem natürlichen Schwefel bisweilen vorkommt, wird er orangefarben, durch eine Beimengung von Schwefelarsen, welche bei dem aus arsenhaltigen Kiesen gewonnenen Schwefel stattfinden kann, wird er tiefer gelb. Reiner pulverisirter Schwefel und reine Schwefelblumen geben bei der Digestion mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit an diese nichts Auflösliches ab; ist aber Schwefelarsen vorhanden, so löst sich dies auf und kann durch Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhalten oder durch Zugeben einer Säure abgeschieden und dann weiter untersucht werden. Den Schwefelblumen hängt immer Schwefelsäure an, von welcher sie vor ihrer Anwendung als Medicament, durch Anrühren und Auswaschen mit warmem Wasser vollständig befreit werden müssen. So gereinigt heissen sie: *Flores Sulfuris loti;* sie dürfen feuchtes Lackmuspapier nicht röthen.

Als elektronegativer (chloropolarer) Bestandtheil der chemischen Verbindungen ist der Schwefel das Analogon vom Sauerstoff. Er vereinigt sich in der Regel mit den Körpern in denselben Verhältnissen, in denen Sauerstoff sich mit ihnen verbindet, bisweilen indess auch noch in mehreren Verhältnissen, so mit Kalium und überhaupt mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden.

Wie unter den Sauerstoffverbindungen treten auch unter den Schwefelverbindungen Gegensätze auf, die sich wechselseitig dadurch charakterisiren, dass sie Verbindungen mit einander eingehen. Man unterscheidet, wie Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren, so Sulfobasen (Schwefelbasen, elektropositive Schwefelverbindungen) und Sulfosäuren (elektronegative Schwefelverbindungen) und nennt jene im Allgemeinen Sulfurete, diese Sulfide. Natriumsulfuret (NaS) ist die dem Natriumoxyd (NaO) entsprechende Sulfobase, Antimonsupersulfid (Sulfantimonsäure SbS_5) die mit der Antimonsäure (SbO_5) correspondirende Schwefelverbindung (Sulfosäure) des Antimons; beide bilden mit einander ein dem antimonsauren Natron (Natriumantimoniat) entsprechendes sulfantimonsaures Natrium (Natriumsulfantimoniat).

Was eben vom Schwefel gesagt ist, gilt auch von den Elementen Selen und Tellur. Berzelius bildete deshalb aus Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur eine Gruppe, welche er die Gruppe der Amphigene nannte (*Corpora amphigenia*, von ἄμφω beide, γέννάω ich bringe hervor), weil sie sowohl den Basen als auch den Säuren ähnliche Verbindungen hervorbringen. Im Deutschen pflegt man sie wohl Basenbilder zu nennen. Die Selen- und Tellur-Verbindungen sind, ihrer Seltenheit wegen, von keinem allgemeinen Interesse.

Das Aequivalent des Schwefels wurde von Erdmann und Marchand aus der Zusammensetzung des Zinnobers (Schwefelquecksilber HgS) berechnet. Sie zersetzten Zinnober durch Erhitzen mit metallischem

Kupfer (HgS und Cu geben CuS und Hg) in einem Apparate, welcher das Auffangen des entweichenden Quecksilbers gestattete (Journ. für prakt. Chem. Bd. 31, S. 396). Als Mittel aus den best gelungenen Versuchen ergab sich, dass der Zinnober in 100 Theilen aus 86,211 Quecksilber und 13,789 Theilen Schwefel besteht. Durch eine andere Untersuchung (Seite 17) war aus der Zusammensetzung des Quecksilberoxyds das Aequivalent des Quecksilbers 1250 gefunden worden, das Aequivalent des Sauerstoffs = 100 gesetzt, aus welcher Zahl sich dann das Aequivalent des Schwefels zu 199,9 berechnet (86,211 : 13,789 = 1250 : 199,9). Für diese Zahl kann man mit Recht die gerade Zahl 200 gelten lassen. Nimmt man das Aequivalent des Wasserstoffs = 1, so wird hiernach das Aequivalent des Schwefels 16.

Zu derselben Zahl haben die neuerlichst von Struve angestellten Versuche geführt, bei denen schwefelsaures Silberoxyd durch Erhitzen zerlegt wurde (Berzelius' Jahresbericht Bd. 30, S. 20).

Berzelius erhielt, indem er Chlorsilber durch Schwefelwasserstoffgas zerlegte ($AgCl$ und HS geben AgS und HCl), die Zahl 200,75 oder 16,06 für das Aequivalent des Schwefels (Pogg. Annal. Bd. 45, S. 319) und aus der Analyse des schwefelsauren Bleioxyds (siehe Schwefelsäure) das Aequivalent 200,8 oder 16,064 (Lehrbuch Bd. III, S. 1186).

Verbindungen des Schwefels.

Es sind jetzt nicht weniger als sieben Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff gekannt. Sie haben alle den Charakter der Säuren.

Bei der Einführung der jetzt gebräuchlichen chemischen Nomenclatur war nur die Existenz von zwei Säuren des Schwefels ermittelt; von diesen erhielt die sauerstoffreichere (SO_3) den Namen Schwefelsäure, die sauerstoffärmere (SO_2) den Namen schweflige Säure. Später lernte man noch zwei Säuren des Schwefels kennen, von denen die eine, hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes, zwischen der Schwefelsäure und schwefligen Säure mitten innen stand (S_2O_5), die andere nur halb so viel Sauerstoff als die schweflige Säure enthielt (S_2O_2); die erstere wurde Unterschwefelsäure, die letztere unterschweflige Säure genannt. Man hatte also:

Schwefelsäure	SO_3	Schweflige Säure	SO_2
Unterschwefelsäure	S_2O_5	Unterschweflige Säure	S_2O_2.

Zu diesen vier Säuren des Schwefels wurden nun in neuerer Zeit von Langlois und von Fordos und Gélis noch zwei entdeckt, welche beide, in Rücksicht auf den Sauerstoffgehalt, zwischen die schweflige Säure und die unterschweflige Säure zu stehen kommen; die eine ist nämlich S_3O_5, die andere S_4O_5, und wenn man nicht eine über-unterschweflige Säure und eine unter-unterschweflige Säure in die Wissenschaft bringen wollte — in welchem Falle die Säure S_4O_5 die unterschweflige Säure geworden wäre — so musste das bis lang geltende Princip der Benennung verlassen werden. Der Säure S_3O_5 wurde von den französischen Chemi-

kern der Name geschwefelte Unterschwefelsäure (*acide hyposulfurique sulfuré*) gegeben, weil sie die Elemente der Unterschwefelsäure plus 1 Aeq. Schwefel enthält, und aus ähnlichem Grunde nannte man die Säure S_4O_5 zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure (*acide hyposulfurique bisulfuré*), so wie man früher die unterschweflige Säure selbst geschwefelte schweflige Säure (*acide sulfureux sulfuré*) nannte. Gmelin führt die Säure S_3O_5 als Niederschwefelsäure, Mitscherlich als unterschweflichtsaure Schwefelsäure ($SO_3 + S_2O_2$) auf. Berzelius' Talent hat Rath zu schaffen gewusst und eine neue Nomenclatur für die Säuren des Schwefels ersonnen, welche in der That nichts zu wünschen übrig lässt, als das, dass durch dieselben nicht die Stellung der Säuren in der Oxydationsreihe angezeigt wird. Nach dem griechischen Worte: θεῖον, Schwefel, nannte Berzelius die Säuren des Schwefels im Allgemeinen Thionsäuren; den beiden Säuren, welche 1 Aeq. Schwefel enthalten, der Schwefelsäure (SO_3) und schwefligen Säure (SO_2), gab er die Namen: Monothionsäure und monothionige Säure; den Säuren mit 2 Aeq. Schwefel, der Unterschwefelsäure (S_2O_5) und unterschwefligen Säure (S_2O_2) die Namen: Dithionsäure und dithionige Säure; die beiden Säuren von Langlois und Fordos und Gélis endlich, mit resp. 3 und 4 Aeq. Schwefel (S_3O_5 und S_4O_5) wurden von ihm Trithionsäure und Tetrathionsäure genannt. Nachdem diese Nomenclatur in Anwendung gekommen war, wurde nun in neuester Zeit von Wackenroder noch eine Säure des Schwefels entdeckt. Sie hat gleiche procentische Zusammensetzung mit der dithionigen Säure (der unterschwefligen Säure), aber ihr Aequivalent entspricht der Formel: S_5O_5, sie ist also polymer mit jener Säure und heisst Pentathionsäure. Die französischen Chemiker nennen sie *acide hyposulfurique trisulfuré* (dreifach geschwefelte Unterschwefelsäure). Dass die neue Nomenclatur nicht die gänzliche Beseitigung der älteren allgemein gebräuchlichen Namen, so besonders der Namen Schwefelsäure und schweflige Säure beansprucht, brauchte wohl kaum gesagt zu werden.

Die Zusammensetzung der sieben Oxydationsstufen des Schwefels ergiebt sich aus folgender tabellarischen Uebersicht.

	Formel.	Schwefel.	Sauerstoff.	Schwefel.	Sauerstoff.
Dithionige Säure, unterschweflige Säure	S_2O_2	100	50	66,66	33,34
Pentathionsäure	S_5O_5	100	50	66,66	33,34
Tetrathionsäure	S_4O_5	100	62,5	61,58	38,47
Trithionsäure	S_3O_5	100	83,33	54,54	45,45
Monothionige Säure, schweflige Säure	SO_2	100	100	50	50
Dithionsäure, Unterschwefelsäure	S_2O_5	100	125	44,44	55,56
Monothionsäure, Schwefelsäure	SO_3	100	150	40	60

Nur die eine dieser Oxydationsstufen, die schweflige Säure, kann sich durch directe Vereinigung des Schwefels mit Sauerstoff bilden, alle übrigen lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen.

Schweflige Säure.

Schweflichtsäure, Monothionige Säure. — Formel: SO_2. — Aequivalent: 32 oder 400. — In 100: Schwefel 50, Sauerstoff 50. — Aequivalentvolumen: 2

1 Aeq.-Vol. (1/2 Vol.) Schwefeldampf, berechnet:	2,2112	oder 2,00
2 Aeq.-Vol. (2 Vol.) Sauerstoffgas	2,2112	oder 2,00
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Schwefligsäuregas . . .	4,4224	oder 4,00
also berechnetes specifisches Gewicht des Schwefligsäuregases:	2,2112	oder 2,00.

Stahl unterschied zuerst die beim Verbrennen des Schwefels entstehende schweflige Säure als einen eigenthümlichen Körper, und Pristley fing 1774 das Schwefligsäuregas über Quecksilber auf; später wurde die Säure von Berthollet, von Fourcroy und Vauquelin, von Gay Lussac, von Berzelius und von mehreren Anderen genauer untersucht.

Das natürliche Vorkommen der schwefligen Säure beschränkt sich darauf, dass sie von mehreren vulkanischen Heerden in beträchtlicher Menge ausgestossen wird.

Die Säure kann auf manchfaltige Weise entstehen, entweder durch Oxydation von Schwefel oder durch Desoxydation von Schwefelsäure. So bildet sie sich beim Verbrennen von Schwefel, beim Rösten von Schwefelmetallen (Seite 231), beim Erhitzen von Schwefel mit verschiedenen Oxyden, deren Sauerstoff an den Schwefel tritt, beim Erhitzen von Schwefelsäure mit verschiedenen Metallen und organischen Substanzen, welche ihr den Sauerstoff theilweise entziehen. Auch als Zersetzungsproduct der anderen Säuren des Schwefels oder der Salze derselben tritt sie auf, und als Product der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die schweflige Säure gasförmig. Verbrennt Schwefel in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft, so findet keine Veränderung des Volumens der Gase, als directe Folge der chemischen Vereinigung, statt; 1 Vol. Sauerstoffgas giebt 1 Vol. Schwefligsäuregas. Die Ursache der geringen Volumenverminderung, welche sich bei genauerem Versuche erkennen lässt, wird unten erläutert werden.

Bei der Darstellung der schwefligen Säure hat man zu berücksichtigen, ob es nothwendig ist, dass die Säure vollkommen frei sei von jeder Beimengung eines fremden Gases, oder ob die Beimengung eines solchen Gases nicht in Betracht kommt. Das letztere ist häufig, so namentlich bei der Bereitung der wässerigen Lösung und der Salze der Fall.

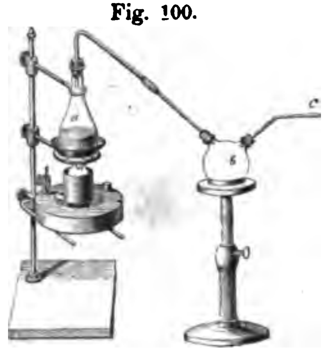
Durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer oder Quecksilber kann sehr reines Schwefligsäuregas erhalten werden. Man übergiesst die Metalle — das Kupfer in Gestalt von dünnem Blech, Draht oder Drehspähnen — in einem Glaskolben mit concentrirter englischer Schwefelsäure

und erhitzt denselben, nach angefügtem Gasleitungsrohre, über der Spirituslampe (Figur 100). Die Metalle werden auf Kosten eines Antheils Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydirt, es entstehen schwefelsaure Metalloxyde und schweflige Säure:

M und 2 ($SO_3 + HO$) geben MO, SO_3 und SO_2 und 2 HO*).

Der Kolben wird entweder direct der Einwirkung des heissen Luftstroms der Lampe ausgesetzt, oder man legt unter denselben ein Drahtnetz, um die Wärme gleichmässiger zu vertheilen. Nachdem die Luft des Apparates durch das entweichende Gas ausgetrieben ist, fängt man letzteres über Quecksilber auf, wenn es nicht anderweitig benutzt werden soll, da Wasser dasselbe in sehr beträchtlicher Menge absorbirt. In der auf gezeichnete Weise mit dem Gasleitungsrohre in Verbindung gesetzten Kugelvorlage, statt welcher auch eine kleine Woulf'sche Flasche genommen werden kann, verdichten sich das überdestillirende Wasser und die unzersetzt übergehende Schwefelsäure zum grössten Theil, der kleinere Theil derselben entweicht mit dem Gase. Muss das Gas vollkommen frei von Schwefelsäure und vollkommen trocken sein, wie z. B. für die Darstellung der tropfbar flüssigen schwefligen Säure, so ist es erforderlich, dass dasselbe aus der Kugelvorlage durch zwei Uförmige Röhren geleitet werde, von denen die erste grob gepulvertes schwefelsaures Kali, die zweite Stücke von Chlorcalcium enthält. Das schwefelsaure Kali hält die Schwefelsäure nebst etwas Wasser zurück, indem zweifach schwefelsaures Kali entsteht; das Chlorcalcium nimmt den Rest des Wassers auf.

Fig. 100.



Sehr rein, namentlich vollkommen frei von Schwefelsäure, wird das Schwefligsäuregas durch Erhitzen von Schwefel mit Kupferoxyd erhalten: 2 CuO und 2 S geben Cu_2S und SO_2. Man giebt, nach Marchand, ein Gemenge aus 3 Thln. Kupferoxyd und 1 Thl. Schwefel in eine strengflüssige, hinten zugeschmolzene Glasröhre, schüttet auf dasselbe eine Lage reines Kupferoxyd und legt die Röhre in den bekannten kastenförmigen Ofen (Fig. 3, Seite 5), nachdem man ein Gasleitungsrohr, auch, wenn das Gas vollkommen trocken sein soll, vor diesem ein Chlorcalciumrohr mittelst eines durchbohrten Korkes in derselben befestigt hat. Man umgiebt nun zuerst den Theil der Röhre mit glühenden Kohlen, welcher das reine Kupferoxyd enthält, und wenn dieser glüht, schreitet man mit dem Erhitzen, nach hinten zu, fort. Man kann auch das Gemenge aus Kupferoxyd und Schwefel in einer Retorte erhitzen, aber man ist dann nicht so sicher, dass nicht ein Theil des Schwefels unverändert verdampft.

*) Es entsteht gleichzeitig etwas Schwefelkupfer, was hier ohne Belang ist (siehe schwefelsaures Kupferoxyd).

Wird Braunstein, also Mangansuperoxyd, auf gleiche Weise mit Schwefel erhitzt, so erhält man ebenfalls Schwefligsäuregas. Bei Anwendung von 4 Thln. Schwefel auf $5^1/_2$ Thle. Braunstein bleibt Schwefelmangan zurück, welches sich zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff benutzen lässt, bei Anwendung von 1 Thl. Schwefel auf $5^1/_2$ Thle. Braunstein erhält man als Rückstand Manganoxydul:

MnO_2 und 2 S geben MnS und SO_2,
2 MnO_2 und S geben 2 MnO und SO_2.

Das auf diese Weise bereitete Gas kann Sauerstoffgas und Kohlensäuregas beigemengt enthalten.

Das Schwefligsäuregas ist farblos und zeigt den bekannten, stechenden Geruch des brennenden Schwefels. Es lässt sich nicht einathmen; selbst in geringer Menge der Luft beigemengt erregt es Husten, wie man häufig am brennenden Schwefel zu beobachten Gelegenheit hat. Dass es unter allen Umständen beim Verbrennen von Schwefel in Luft und Sauerstoff entsteht, beweist, dass es selbst nicht brennbar ist, dass es nicht direct höher oxydirt werden kann. Es hält aber auch, wie das Kohlensäuregas, den Sauerstoff so innig gebunden, dass brennbare Körper darin nicht brennen können, ja es erstickt Feuer, wenn es in nicht zu unbedeutender Menge der Luft beigemengt ist, worauf sich die feuerlöschende Wirkung des brennenden Schwefels gründet (Seite 222).

Das specifische Gewicht des Schwefligsäuregases hat Gay-Lussac 2,255, Berzelius 2,247 gefunden. Da das Sauerstoffgas, wenn Schwefel darin zu Schwefligsäuregas verbrennt, das Volumen nicht ändert (s. oben), so muss in 1 Vol. Schwefligsäuregas 1 Vol. Sauerstoffgas enthalten sein.

Zieht man daher von 1 Vol. Schwefligsäuregas . .	2,2470
ab 1 Vol. Sauerstoffgas	1,1056
so bleibt	1,1414

für Schwefeldampf, welche Zahl nahezu $^1/_6$ Vol. Schwefeldampf repräsentirt. 1 Vol. Schwefligsäuregas besteht daher aus 1 Vol. Sauerstoffgas und $^1/_6$ Vol. Schwefeldampf. 1 Vol. Sauerstoffgas ist 1 Aeq. Sauerstoff, $^1/_6$ Vol. γSchwefeldampf ist $^1/_2$ Aeq. Schwefeldampf; das Aequivalent der schwefligen Säure wird aber durch die Formel SO_2 ausgedrückt, es enthält dasselbe daher 2 Vol. Sauerstoffgas und $^1/_3$ Vol. γSchwefeldampf (wahrscheinlich 1 Vol. αSchwefeldampf; Seite 227) verdichtet zu 2 Vol. Schwefligsäuregas, welche das Aequivalentvolumen bilden.

	berechnete specif. Gewicht.
2 Vol. Sauerstoffgas	2,2112
$^1/_3$ Vol. γSchwefeldampf (1 Vol. αSchwefeldampf)	2,2112
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Schwefligsäuregas	4,4224,

wonach das berechnete specif. Gewicht des Schwefligsäuregases: $\frac{4,4224}{2}$ = 2,2112 (siehe oben).

Die Ursache, weshalb das gefundene specifische Gewicht, 2,247, so

beträchtlich das berechnete, 2,2112, an Grösse übersteigt, liegt darin, dass das Schwefligsäuregas wie alle coërcibelen Gase, in der Nähe des Verdichtungspunktes dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr völlig genau gehorcht, dass sein Volumen in der Nähe dieses Punktes, für denselben Druck um einen grösseren Betrag vermindert wird, als das der atmosphärischen Luft und der anderen nicht coërcibelen Gase. Aus diesem Grunde zeigt sich eine geringe Verminderung des Volumens, wenn Schwefel in Sauerstoffgas verbrennt. Die entstandene schweflige Säure wird durch den Atmosphärendruck stärker zusammengedrückt als es das Sauerstoffgas vorher wurde. Der Ausdehnungscoëfficient des Schwefligsäuregases weicht ebenfalls von dem der Luft ab; er ist nach Regnault zwischen 0° und 100° C. 0,3845, nach Magnus 0,3856.

Schon durch mässige Kälte allein, ohne Anwendung von Druck, lässt sich das Schwefligsäuregas verdichten. Um die tropfbarflüssige schweflige Säure darzustellen, lässt man das reine, von fremden Gasen freie und durch Chlorcalcium getrocknete Schwefligsäuregas in einen kleinen Glaskolben treten, welcher durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz oder Salzsäure und Glaubersalz auf einer Temperatur von ohngefähr — 20° C. erhalten wird. Kleinere Mengen des Gases kann man in einer Uförmigen Röhre (Seite 188 Fig. 91) oder in einer Kugelröhre verdichten, welche mit derselben Kältemischung umgeben sind, und wenn die Kugelröhre vor dem Versuche, vor und hinter der Kugel dünn ausgezogen wurde, so kann man sie nach dem Versuche leicht abschmelzen, und auf diese Weise die Säure in der Kugel, wie man zu sagen pflegt, hermetisch verschliessen.

Die verdichtete schweflige Säure ist eine dünnflüssige farblose Flüssigkeit von 1,4911 specif. Gewicht bei — 20° C. (Pierre). Sie siedet unter gewöhnlichem Luftdrucke bei — 10° C., nach Faraday; bei — 8° C. nach Pierre; oberhalb dieser Temperatur kann sie daher nur durch den Druck, welchen ihr Dampf in geschlossenen Gefässen auf sie selbst ausübt, theilweise im flüssigen Zustande verharren, die Gefässe (Glasröhren oder Flaschen), in denen sie aufbewahrt werden soll, müssen deshalb stark sein. Nach Bunsen ist die Spannkraft ihres Dampfes bei 0° C. ohngefähr = 2 Atmosphären, bei 10° C. über 3 Atmosphären und bei 20° C. gegen 6 Atmosphären. Faraday fand die Spannkraft bei 0° C. = $1^1/_2$ At., bei 9° = 2 At., bei 17°,8 C. = $2^3/_4$ At. Sie verdampft äusserst rasch und kann deshalb benutzt werden, um eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorzubringen. Ein Weingeistthermometer, dessen Kugel mit Baumwolle umwickelt ist, fällt auf — 57° C., wenn man es bei + 10° C. mit der flüssigen Säure benetzt und unter der Glocke der Luftpumpe fällt es sogar auf — 68° C. Chlorgas, Ammoniakgas, Cyangas, welche man durch eine Kugelröhre leitet, deren mit Baumwolle umwickelte Kugel auf gleiche Weise durch flüssige schweflige Säure abgekühlt wird, verdichten sich in derselben zu Flüssigkeit. Lässt man die flüssige Säure für sich verdunsten, so wird natürlich der noch nicht verdunstete Antheil sehr bedeutend

abgekühlt, was die Ursache ist, dass sich derselbe bei gewöhnlicher Temperatur der Luft einige Zeit flüssig erhält. Giesst man die flüssige Säure in Wasser, dessen Temperatur einige Grade über 0° beträgt, so verflüchtigt sich sogleich ein Theil, ein anderer löst sich in dem Wasser auf und noch ein anderer Theil sinkt, als schwerer ölartiger Körper, zu Boden. Wird sie in diesem Zustande unter dem Wasser mit einem starren Körper berührt, z. B. mit einem Glasstabe, so geräth sie ins Kochen und das Wasser erstarrt an der Oberfläche oder selbst durch seine ganze Masse hindurch zu Eis (Hydrat der schwefligen Säure?). Wird die flüssige Säure unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdampft, so erkaltet der zurückbleibende Antheil bis zum Festwerden (Bussy). Mitchell brachte die flüssige Säure bei — 80° C. zum Erstarren dadurch, dass er das Gefäss mit derselben in ein Gemenge von starrer Kohlensäure und Aether stellte; Faraday fand den Erstarrungspunkt bei — 76°,1 C. liegend (Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. 56. S. 155).

Das Schwefligsäuregas wird vom Wasser in reichlicher Menge absorbirt; die Auflösung des Gases in Wasser führt den Namen wässerige schweflige Säure. Zur Darstellung derselben leitet man das auf eine der oben beschriebenen Weisen erhaltene Gas in kaltes Wasser, so lange noch Absorption stattfindet. Wird das Gas durch Einwirkung von Metallen auf Schwefelsäure entwickelt, so lässt man es zur Befreiung von der anhängenden Schwefelsäure, durch eine kleine Waschflasche gehen, worin sich eine Lösung von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) befindet.

Am billigsten stellt man sich aber das Schwefligsäuregas für die Bereitung der wässerigen Säure durch Erhitzen von Schwefelsäure mit grobem Kohlenpulver dar. Die Kohle bewirkt nämlich eine gleiche Zersetzung der Schwefelsäure wie die Metalle, indem sie zu Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas oxydirt wird, welche beide Gase sich, neben einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffgas, die ebenfalls gleichzeitig entsteht (Marchand, Journal für prakt. Chemie Bd. 35, S. 228), dem Schwefligsäuregase beimengen. Da nun von dem Wasser so gut wie allein das Schwefligsäuregas aufgenommen wird, so ist die Beimengung dieser anderen Gase ohne Nachtheil. Man giebt concentrirte englische Schwefelsäure in einen Kolben, setzt derselben so viel Kohlenpulver hinzu, dass sie dickflüssig aber nicht breiig wird und erhitzt den Kolben über einem Drahtnetze oder in einer Sandcapelle. Das auftretende Gas leitet man auch hier, um es von anhängender Schwefelsäure zu reinigen, durch eine Lösung von schwefelsaurem Natron, ehe man es in das Absorptionswasser treten lässt.

Ueber die Menge von Schwefligsäuregas, welche vom Wasser absorbirt wird, finden sich sehr abweichende Angaben. Nach Thomson nimmt 1 Vol. Wasser bei 16° C. 33 Vol. des Gases auf, nach Davy 30 Vol., nach Dalton 20 Vol., nach Th. Saussure bei 18° C. 44 Vol. Das specifische Gewicht der entstehenden Lösung ist nach Thomson 1,0513, nach Berthollet 1,04. Die wässerige schweflige Säure hat

den Geruch des Gases und einen säuerlich schrumpfenden Geschmack, an der Luft und stärker beim Erwärmen dunstet sie Gas ab, aber erst sehr anhaltendes Kochen ist im Stande, die letzten Antheile des Gases zu entfernen.

Weingeist löst das Gas noch reichlicher als Wasser.

Leitet man Schwefligsäuregas in Wasser, welches durch Einstellen in Eis oder Schnee erkältet ist, oder erkältet man eine gesättigte Lösung von Schwefligsäuregas in Wasser, so bildet sich ein Hydrat der schwefligen Säure als blättrig krystallinische Masse *), welche sich durch Pressen zwischen hinreichend kaltem Fliesspapier von der anhängenden Flüssigkeit trennen lässt. De la Rive fand darin 20 Proc. Säure, Döpping 21 bis 23 Proc., Pierre 28 Proc. Der letztere Gehalt entspricht der Formel $SO_2 + 9\,HO$ (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 68, S. 228). Bei 4° C. schmelzen die Krystalle unter Ausgabe von Schwefligsäuregas. Wenn man feuchtes Schwefligsäuregas durch stark erkältete Röhren gehen lässt, entsteht das Hydrat ebenfalls und in geringer Menge bildet es sich auch beim Verdampfen der flüssigen schwefligen Säure an der Luft.

Für sich erhitzt, wird das Schwefligsäuregas in hoher Temperatur nicht zerlegt, aber Körper, welche ein grosses Vereinigungsstreben zu Sauerstoff haben, so Kohle, Kalium, Wasserstoff zersetzen es in der Rothglühhitze. Schwefelwasserstoff entzieht bei Gegenwart von Wasser der schwefligen Säure den Sauerstoff theilweise, es scheidet sich Schwefel ab und es entsteht Pentathionsäure (siehe diese).

Auf trockenes Schwefligsäuregas übt Sauerstoffgas keine Wirkung aus; lässt man aber ein Gemenge der beiden Gase durch eine erhitzte Röhre gehen, worin sich Platinschwamm befindet, so entsteht wasserfreie Schwefelsäure.

Bei Gegenwart von Wasser nimmt die schweflige Säure allmälig Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Dieser Umstand macht die Darstellung einer völlig schwefelsäurefreien wässerigen schwefligen Säure äusserst schwierig und ist die Ursache, dass die in lufthaltigen oder schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrte wässerige Säure stets Schwefelsäure enthält. Ist es erforderlieh, dass die wässerige Säure durchaus frei sei von Schwefelsäure, so muss man zu ihrer Darstellung frisch ausgekochtes, in verschlossenen Gefässen erkaltetes Wasser nehmen, die Absorptionsflasche mit diesem Wasser fast ganz anfüllen, das Gas möglichst rasch hindurchleiten und die gesättigte Säure in völlig gefüllten Flaschen aufbewahren.

Den Sauerstoffverbindungen, in denen der Sauerstoff nicht sehr fest gebunden ist, entzieht die schweflige Säure mit grosser Leichtigkeit den Sauerstoff völlig oder theilweis, indem sie sich, mit seltenen Ausnahmen, in Schwefelsäure verwandelt. Sie ist eins der kräftigsten Des-

*) Ich mache darauf aufmerksam, dass die Krystallisation oft erst beim Schütteln stattfindet.

oxydationsmittel. Sie fällt Jod aus der Jodsäure ($5\ SO_2$ und JO_5 geben $5\ SO_3$ und J), Selen aus der selenigen Säure (SeO_2 und $2\ SO_2$ geben Se und $2\ SO_3$) und auf gleiche Weise Tellur aus der tellurigen Säure. Sie zerstört die grüne oder rothe Farbe der Auflösung des mineralischen Chamäleons, des mangansauren oder übermangansauren Kalis, unter Abscheidung von Manganoxyd oder Bildung von Manganoxydulsalz und verwandelt Kupferoxydsalze in Oxydulsalze. Aus den Lösungen derjenigen Metalle, welche eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, wie Gold, Silber, Quecksilber (beim Erwärmen), schlägt sie die Metalle nieder ($AuCl_3$ und 3 HO und $3\ SO_2$ geben Au und 3 HCl und $3\ SO_3$). Aus einer salzsauren Auflösung von Zinnchlorür fällt sie allmälig braunes Schwefelzinn. Mit Bleisuperoxyd bildet sie schwefelsaures Bleioxyd (PbO_2 und SO_2 geben PbO, SO_3). Arsensäure wird durch dieselbe zu arseniger Säure desoxydirt (AsO_5 und $2\ SO_2$ geben AsO_3 und $2\ SO_3$). Die desoxydirende Wirkung der schwefligen Säure erstreckt sich auch auf Salpetersäure; sie wird dadurch in Schwefelsäure verwandelt, indem Untersalpetersäure, oder, bei Gegenwart von mehr Wasser, in Folge der Zersetzung der Untersalpetersäure, Stickstoffoxyd auftritt (siehe englische Schwefelsäure). Chlor verwandelt die schweflige Säure ebenfalls in Schwefelsäure, durch Zerlegung von Wasser (SO_2 und Cl und HO geben SO_3 und HCl).

Viele gefärbte organische Substanzen werden durch schweflige Säure gebleicht, das ist entfärbt. Dabei zersetzt entweder die Säure die Farbstoffe, indem sie desoxydirend wirkt, oder aber sie verbindet sich mit den Farbstoffen zu ungefärbten Verbindungen, aus denen sie durch stärkere Säuren ausgetrieben werden kann. So erhält eine durch schweflige Säure entfärbte Rose die Farbe wieder, wenn man sie in verdünnte Schwefelsäure taucht.

Das Chlor, dies bekannte Bleichmittel für Baumwolle, Leinen, Papier kann nicht zum Bleichen von Seide, Wolle, Federn, überhaupt von stickstoffhaltigen organischen Stoffen angewandt werden, weil es diese nicht entfärbt, sondern gelb färbt. Schweflige Säure ist es, welche man zum Bleichen dieser Substanzen benutzt. Man legt entweder die zu bleichende Seide, Wolle, Federn, Badeschwämme in die wässerige Lösung der schwefligen Säure oder man hängt dieselben, angefeuchtet, in Kammern auf, wo durch Verbrennen von Schwefel Schwefligsäuregas erzeugt wird. Auch Korbmacherarbeiten und Strohgeflechte werden auf letztere Weise gebleicht, oder geschwefelt wie man sagt, und allgemein bekannt ist, dass man Rothweinflecke durch brennenden Schwefel beseitigt. Man feuchtet die befleckten Stellen des Zeuges an und hält sie über brennende Schwefelfäden oder einige angezündete Schwefelhölzer. Nach Beseitigung der Flecke muss das Zeug sorgfältig ausgewaschen werden, um die Säure fortzuschaffen, welche sonst ohnfehlbar zerstörend einwirkt und Löcher macht.

Die schweflige Säure ist eine schwache Säure und ihre Salze werden

von den meisten anderen Säuren zerlegt. Sie zersetzt indess die Kohlensäure-Salze und deshalb können Salze derselben durch Einwirkung eines kohlensäurehaltigen Schwefligsäuregases, wie man es durch Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure erhält (siehe oben), auf die Kohlensäure-Salze der Basen dargestellt werden.

Behandelt man Metalle mit wässeriger schwefliger Säure, so werden allerdings ebenfalls schwefligsaure Metalloxyde gebildet, aber die Einwirkung der Metalle auf die Säure ist keineswegs so einfach wie gewöhnlich, indem gleichzeitig durch Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs, des Wasserstoffs im *status nascens*, auf die schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und wenn dieser nicht durch das vorhandene Metallsalz zersetzt wird, auch sauerstoffärmere Säuren des Schwefels entstehen, sogenannte Polythionsäuren, das sind Säuren, welche mehr als 1 Aeq. Schwefel enthalten. Giesst man z. B. auf Zinn oder Cadmium wässerige schweflige Säure, so erfolgt in den ersten Augenblicken, unter Wasserzersetzung, die Bildung von schwefligsaurem Metalloxyd; aber der Wasserstoff entweicht nicht, sondern er wirkt im *status nascens* auf die überschüssige schweflige Säure und giebt damit Wasser und Schwefelwasserstoff (SO_2 und 3 H geben 2 HO und HS) und dieser bildet mit den Metalloxyden der entstandenen Metallsalze Schwefelmetall und Wasser. Das Endresultat der Einwirkung von schwefliger Säure auf Zinn und Cadmium ist daher schwefligsaures Metalloxyd und Schwefelmetall. Behandelt man aber Metalle, welche aus den sauren Lösungen ihrer Salze nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, z. B. Zink, Eisen, mit der Säure, so ist das Resultat ein anderes. Der bei der ersten Einwirkung abgeschiedene Wasserstoff wirkt ebenfalls, wie vorhin, auf die überschüssige schweflige Säure, aber der entstehende Schwefelwasserstoff und die noch vorhandene schweflige Säure zersetzen sich dann gegenseitig zu Wasser und Schwefel, welcher letztere sofort auf das schwefligsaure Metalloxyd übertragen wird, so dass dadurch ein unterschwefligsaures Metalloxyd entsteht. Man erhält also gleichzeitig neben schwefligsaurem auch unterschwefligsaures Metalloxyd (Fordos und Gélis). Im letzteren Falle liesse sich auch annehmen, dass die Oxydation des Zinks direct auf Kosten der Hälfte des Sauerstoffs von einem Theile der schwefligen Säure erfolge: 2 Zn und 3 SO_2 geben ZnO, SO_2 und ZnO, S_2O_2 (vergleiche Koene, Poggend. Annalen Band 50, Seite 245 u. f.).

Die Schwefligsäure-Salze sind neuerlichst vorzüglich von Muspratt und Rammelsberg untersucht worden (Muspratt, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 50, S. 259. Bd. 64, S. 240, Rammelsberg, Pogg. Ann. Bd. 67, S. 245). Nach Muspratt gleichen dieselben, in Rücksicht auf ihre Zusammensetzung, meistens den Kohlensäure-Salzen. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und besitzen einen schrumpfenden Geschmack. Durch Wechselzersetzung derselben mit auflöslichen Salzen anderer Basen werden die unlöslichen oder schwerlöslichen Salze erhalten. An der

Luft ändern sich die Schwefligsäure-Salze, im feuchten Zustande oder in Lösung, allmälig in Schwefelsäure-Salze um; auch Salpetersäure und besonders Chlor verwandeln sie bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure-Salze (SO_2 und Cl und HO geben SO_3 und HCl).

Zur Darstellung der Alkalisalze, oder zunächst der Lösungen derselben, leitet man das aus Schwefelsäure mittelst Kohle entwickelte und gewaschene Schwefligsäuregas in die Auflösung der kohlensauren Alkalien bis zur vollständigen Deplacirung der Kohlensäure. Für die fabrikmässige Bereitung der Salze kann man auch die schweflige Säure durch Verbrennen von Schwefel darstellen und durch ein hohes Abzugsrohr in Behälter leiten, in denen sich die Lösungen der kohlensauren Alkalien befinden. Auch die wässerige Lösung der schwefligen Säure lässt sich auf diese Weise im Grossen darstellen.

Der charakteristische Geruch, welchen die schweflige Säure besitzt, giebt im Allgemeinen das Mittel ab, die Säure zu erkennen und zu unterscheiden, auch in den Salzen, da sie aus diesen durch Schwefelsäure und überhaupt durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt wird. Ausserdem kann sie durch verschiedene Reactionen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Papierstreifen, welche mit Stärkekleister bestrichen sind, dem man jodsaures Kali zugesetzt hat, werden durch schweflige Säure gebläut, indem die Säure aus der Jodsäure das Jod frei macht (Persoz, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 64, Seite 408). Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen, welche durch Einhalten in chlorhaltige Luft schwach gebläut sind, werden durch schweflige Säure entfärbt, eben so mit Quajactinctur bestrichene Papierstreifen, die man durch eine chlorhaltige Atmosphäre schwach gebläut hat (Schönbein, Pogg. Annalen Bd. 70, Seite 88). Wird Zinnchlorür in Salzsäure gelöst und zu der Lösung ein Schwefligsäure-Salz gesetzt, so tritt Schwefelwasserstoff auf, welcher durch den Geruch oder durch die Wirkung auf Papier, das man in Bleizuckerlösung getränkt hat, leicht zu erkennen ist (Wackenroder). Mischt man der Lösung ein wenig Kupfervitriollösung zu, so zeigt sich der auftretende Schwefelwasserstoff durch Bildung von Schwefelkupfer (Heintz, Pogg. Annalen Bd. 66, S. 160). In den Lösungen der Schwefligsäure-Salze bringt Chlorbaryum einen Niederschlag von schwefligsaurem Baryt hervor, der durch Zusatz von Salzsäure aufgelöst wird. Fast immer bleibt aber etwas schwefelsaurer Baryt ungelöst, weil die Schwefligsäure-Salze selten völlig frei sind von Schwefelsäure-Salzen.

Aus Gasgemengen lässt sich das Schwefligsäuregas sehr leicht durch Bleisuperoxyd oder Braunstein entfernen. Man leitet entweder das schwefligsäurehaltige Gas durch eine Röhre, worin sich Bleisuperoxyd befindet, — so bei der Elementar-Analyse schwefelhaltiger organischer Körper — oder man bringt in das über Quecksilber befindliche Gasgemenge eine an einem Platindrahte befestigte Kugel von Braunstein oder Bleisuper-

oxyd *). Nach Persoz kann auch mit jodsaurem Kali gemengter Stärkekleister, mit welchem man einen Glasstab bestrichen hat, zur Entfernung der Säure benutzt werden (a. a. O.).

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure in den Salzen wird dadurch bewerkstelligt, dass man die Salze in Wasser löst oder in Wasser einrührt, durch Einleiten von Chlorgas in Schwefelsäure-Salze verwandelt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium als schwefelsauren Baryt fällt. 1 Aeq. schwefelsaurer Baryt zeigt 1 Aeq. schweflige Säure an. Auch durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure lässt sich bisweilen die Umwandlung in Schwefelsäure-Salz herbeiführen.

Einige Verwendungen der schwefligen Säure sind schon oben mitgetheilt worden. Sie wird ferner in französischen Hospitälern bei der Behandlung von Hautkrankheiten benutzt, indem man den Körper der Kranken, den Kopf ausgenommen, oder einen Theil des Körpers, den Dämpfen von brennendem Schwefel aussetzt. Der Chemiker gebraucht die schweflige Säure oder deren Salze zur Abscheidung des Selens oder Tellurs, zu Desoxydationen überhaupt und zur Darstellung der Polythionsäuren des Schwefels. Die durch Verbrennen des Schwefels oder durch Rösten der Kiese erhaltene schweflige Säure wird in den Schwefelsäurekammern in Schwefelsäure verwandelt (siehe Schwefelsäure).

Schwefelsäure.

Monothionsäure. — Formel: SO_3 — Atomgewicht oder Aequivalent: 500 oder 40. — In 100: Schwefel 40, Sauerstoff 60.

1 Aeq.-Vol. ($^1/_3$ Vol.) Schwefeldampf	. . .	2,2114 oder 2,00
3 Aeq.-Vol. (3 Vol.) Sauerstoffgas	. . . .	3,3171 oder 3,00
1 Aeq.-Vol. (2 Vol.) Schwefelsäuredampf	. .	5,5285 oder 5,00

also specif. Gew. des Dampfes: $\frac{5,5285}{2} = 2,7642$.

Die Schwefelsäure findet sich in der Natur im freien Zustande in einigen vulcanischen Gewässern Südamerikas. So führt, nach Boussingault, der Rio Vinagre täglich über 38000 Kilogrammen Schwefelsäure mit sich fort. Indess ist dies Vorkommen der freien Säure doch nur ein

*) Fein gepulverter, mit verdünnter Salpetersäure ausgezogener Braunstein wird mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt und mit diesem werden beide Halbkugeln der Pistolenkugelform (Seite 114), deren Wände mit ein wenig Olivenöl benetzt sind, ausgefüllt. Beim Schliessen der Form presst man das Ende eines korkzieherförmig umgebogenen Platindrahts zwischen die Backen derselben und setzt das Ganze eine Zeit lang einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur aus. Indem ein Theil des Wassers verdunstet, erhält die Kugel eine hinlängliche Consistenz, so dass sie nach dem Oeffnen, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, an dem Drahte fest sitzt. Ihre Festigkeit lässt sich vielleicht durch Zusatz einer geringen Menge von gebranntem Gyps erhöhen (Bunsen).

seltenes, häufig aber kommen einige Salze der Säure vor, so namentlich der schwefelsaure Kalk (Gyps) und der schwefelsaure Baryt (Schwerspath). Schon seit dem Ende des funfzehnten Jahrhunderts haben die Chemiker Processe gekannt, Schwefelsäure zu bereiten.

Die wasserfreie Säure ist eine farblose, faserig krystallinische, zähe Masse, welche schon unterhalb des Siedpunktes des Wassers verdampft. Sie bildet mit Wasser verschiedene Hydrate, von denen das wichtigste das Hydrat HO, SO_3 ist, eine dickflüssige, höchst saure, ätzende Flüssigkeit von 1,842 specif. Gewicht, deren Siedpunkt bei 326° C. liegt. Dies Hydrat hat den höchsten und hat allein einen constanten Siedpunkt, das heisst, es verdampft unzersetzt; ein Gemenge aus demselben und wasserfreier Säure entlässt beim Erhitzen zuerst die wasserfreie Säure und der Siedpunkt erhöht sich auf 326° C., ein Gemenge aus demselben und Wasser entlässt anfangs wasserreichere Säure und der Siedpunkt erhebt sich ebenfalls auf 326° C. (siehe unten). Die fabrikmässig dargestellte Schwefelsäure, die Schwefelsäure des Handels, die Säure, welche in so ausserordentlicher Menge verbraucht wird, ist nicht die wasserfreie Säure und nicht das erwähnte Hydrat, sondern ist entweder ein Gemenge aus diesem Hydrat und wasserfreier Säure — die rauchende Schwefelsäure, die Nordhäuser Schwefelsäure, das Vitriolöl — oder sie ist ein Gemenge des erwähnten Hydrats mit Wasser — die sogenannte englische Schwefelsäure. —

Da diese beiden Säuren den Ausgangspunkt bilden für die Bereitung der wasserfreien Säure, des Hydrats HO, SO_3 und der übrigen Hydrate, so ist es am zweckmässigsten, von ihrer Gewinnung zuerst zu reden.

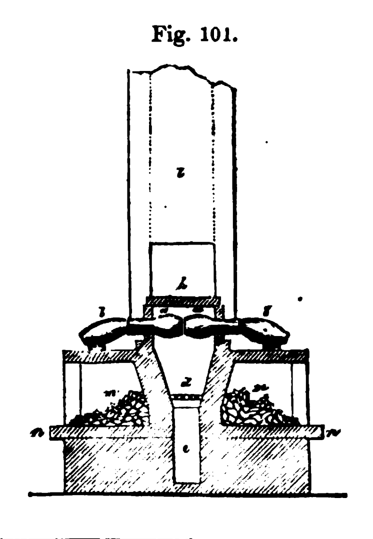
Rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl. — So wie manche Kohlensäure-Salze, z. B. der kohlensaure Kalk, das kohlensaure Bleioxyd u. s. w., in hoher Temperatur die Kohlensäure entlassen, so werden auch einige Schwefelsäure-Salze durch Hitze zerlegt; sie geben dabei Schwefelsäure aus und es bleibt das Oxyd zurück. Zu diesen Schwefelsäure-Salzen gehört das schwefelsaure Eisenoxyd, und aus diesem stammt die in den Handel kommende rauchende Schwefelsäure her. Es wird nämlich zur Bereitung derselben schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol, grüner Vitriol, daher der Name Vitriolöl) aus irdenen Retorten der Destillation unterworfen, nachdem dasselbe von den 7 Aequivalenten Wasser, welche es enthält, durch Trocknen zum grössten Theil, nämlich bis auf weniger als 1 Aeq. befreit worden ist. Man kann den Process studiren, indem man die Zersetzung im Kleinen in einer Retorte über der Flamme einer Argand'schen Spirituslampe oder besser in einer kleinen beschlagenen Retorte (S. 188) über Kohlenfeuer ausführt. Die erste Wirkung der Hitze auf den getrockneten Eisenvitriol ist die Entbindung von schwefliger Säure, indem ein Theil Schwefelsäure zerlegt wird, um das Eisenoxydul des Salzes in Eisenoxyd umzuändern:

2 FeO, SO_3, das ist: $Fe_2O_2 + 2\,SO_3$ geben: Fe_2O_3, SO_3 und SO_2.

dann gehen Dämpfe über, welche sich zu einer rauchenden Flüssigkeit verdichten, die das rauchende Vitriolöl darstellt. Es wird hiernach, unter den günstigsten Umständen, aus dem reinen Eisenvitriol nur die Hälfte der Schwefelsäure, welche darin enthalten ist, gewonnen, indem die andere Hälfte in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Es ist aber klar, dass die Ausbeute an Schwefelsäure beträchtlich erhöht werden kann, wenn man die Verwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd nicht auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure, sondern auf eine andere Weise, z. B. durch den Sauerstoff der Luft, bewerkstelligt, wenn man also schon gebildetes schwefelsaures Eisenoxyd der Destillation unterwirft oder doch einen Vitriol anwendet, welcher schwefelsaures Eisenoxyd enthält. Dies geschieht nun auch wirklich in den Vitriolölfabriken, von denen die bekanntesten zu Hermsdorf und zu Radnitz in Böhmen sich befinden *). Man benutzt in diesen Fabriken zur Darstellung des Vitriolöls den sehr unreinen Eisenvitriol, welcher durch Eindampfen der Mutterlaugen erhalten wird, und welcher vorzüglich schwefelsaures Eisenoxyd, ausserdem aber oft auch noch schwefelsaure Thonerde enthält, welche letztere in der Hitze ebenfalls die Schwefelsäure verliert, aber zerlegt in schweflige Säure und Sauerstoff, und welche also die Ausbeute an Schwefelsäure nicht vermehren kann, wohl aber schweflige Säure in das Vitriolöl bringt.

Die Destillation dieses Eisenvitriols geschieht in den genannten Fabriken aus röhrenartigen Retorten von Schmelztiegelmasse (Fig. 101) *a*, und die Säure wird in Vorlagen *b* von derselben Masse aufgefangen, welche in die Oeffnung der Retorte hineintreten, damit nichts von dem Lutum aus Thon in die Säure fallen kann. Die Retorten liegen in zwei Reihen so neben einander in einem Galeerenofen, dass sie mit der Hinterwand gegen einander stossen; sie sind mit den Hälsen eingemauert. *d* ist der Feuerraum, welcher hinten in einen Schornstein ausgeht. *m* ist ein hohler Raum neben dem Feuerraume, auf dessen Decke die Vorlagen ruhen, er dient zum Entwässern des Eisenvitriols, welcher der Destillation unterworfen werden soll. Die Retorten werden mittelst einer blechernen Schaufel,

Fig. 101.



*) Die ältesten Vitriolbrennereien befanden sich am Harze ohnweit Nordhausen und von diesen erhielt das Vitriolöl den Namen Nordhäuser Vitriolöl; die letzte Fabrik dieser Art, welche ich noch in der ersten Auflage erwähnen konnte, ist nun auch eingegangen.

die mit einem hölzernen Griffe versehen ist, gefüllt, und nach der Destillation von dem Rückstande (*Caput mortuum*, *Colcothar Vitrioli*), welcher im Wesentlichen Eisenoxyd ist, durch ein Kratzeisen gereinigt. Jede Retorte erhält etwa $2\frac{1}{2}$ Pfd. des getrockneten Eisenvitriols und die Ausbeute an Vitriolöl beträgt ohngefähr 45 bis 50 Proc., woraus schon hervorgeht, dass der grösste Theil des Vitriols Eisenoxyd enthalten muss. Innerhalb 24 bis 36 Stunden ist die Destillation beendet. War das Salz nicht trocken genug, so lässt man beim Beginn der Destillation die Wasserdämpfe aus den Retorten entweichen, ehe man die Vorlage vorlegt: bei Anwendung von sehr ausgetrocknetem Vitriol werden im Gegentheil ein paar Loth Wasser in die Vorlage gegeben.

Wegen des grossen Unterschiedes im Preise des rauchenden Vitriolöls und der englischen Schwefelsäure — der Preis der letztern ist nämlich weit niedriger — bereiten die Vitriolölfabrikanten jetzt auch das rauchende Vitriolöl, mit Hülfe der englischen Schwefelsäure. Sie schlagen nämlich englische Schwefelsäure in den Vorlagen vor, und destilliren wasserfreie Schwefelsäure aus sehr getrocknetem Vitriol in dieselbe. Dies ist wichtig zu wissen, denn alle Verunreinigungen, welche sich in der englischen Schwefelsäure finden, namentlich Blei, Arsen, finden sich auch in einem auf diese Weise bereiteten Vitriolöle. Von anderen Wegen, die rauchende Schwefelsäure zu gewinnen, wird unten bei der wasserfreien Säure die Rede sein.

Welche Concentration, d. h. welchen Gehalt an Schwefelsäure das Vitriolöl besitzt, hängt von dem Grade der Trockenheit ab, auf den der zu destillirende Eisenvitriol gebracht worden ist, oder von der Menge der Säuredämpfe, welche man in dem vorgeschlagenen Wasser oder in der vorgeschlagenen englischen Schwefelsäure condensirt. Immer aber muss dasselbe weniger als 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Schwefelsäure enthalten, wenn es die Eigenschaft, rauchend zu sein, haben soll. Man kann daher, wie schon oben erwähnt, sagen, das Vitriolöl sei ein Gemenge von dem Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3 mit wasserfreier Schwefelsäure SO_3, sei: $HO, SO_3 + \frac{1}{x} SO_3$, in welcher Formel $\frac{1}{x} SO_3$ einen veränderlichen Bruchtheil eines Aequivalents wasserfreier Schwefelsäure anzeigt.

Das Vitriolöl ist eine etwas dickflüssige, bräunlich gefärbte, höchst ätzende, saure Flüssigkeit, von ohngefähr 1,854 specif. Gew. Es bildet an der Luft starke weisse Nebel, indem die daraus entweichende wasserfreie Schwefelsäure mit der Feuchtigkeit der Luft das Hydrat: HO, SO_3 giebt, welches sich, da es sehr schwerflüchtig ist, als Bläschendampf, als Nebel abscheidet. Beim Erkalten unter 0° entstehen Krystalle darin, welche, nach Mitscherlich, das Hydrat: $HO, 2\,SO_3$, das Subhydrat sind. Es lässt sich daher auch als ein Gemenge von diesem Subhydrat mit dem Hydrate: HO, SO_3 betrachten. Beim gelinden Erwärmen giebt es wasserfreie Schwefelsäure aus, und es bleibt das Hydrat: HO, SO_3 zurück ($HO, 2\,SO_3$ giebt HO, SO_3 und SO_3); es ist für den Chemiker die vorzüglichste Quelle der wasserfreien Schwefelsäure. Der Gehalt

an wasserfreier Säure oder an Subhydrat, ist, wie oben gezeigt, verschieden; Wittstein fand bei 1,854 specif. Gewicht 10,7 Proc. Mit Wasser zusammengebracht erhitzt es sich sehr stark, indem die wasserfreie Säure oder das Subhydrat Wasser chemisch binden und sich in das Hydrat verwandeln; man hört ein Zischen, wie beim Eintauchen eines heissen Metalles in Wasser, wenn man es in Wasser tröpfelt. Dadurch unterscheidet es sich sogleich von der englischen Schwefelsäure. Man benutzt das Vitriolöl vorzüglich in der Färbekunst zum Auflösen des Indigos (s. unten). Von der Bereitung enthält es meist schweflige Säure; dies ist die Ursache, dass eine daraus dargestellte verdünnte Schwefelsäure mit Zink und Eisen nicht reines Wasserstoffgas, sondern ein mit Schwefelwasserstoffgas verunreinigtes Wasserstoffgas giebt (Seite 242), und dann zur Füllung der Döbereiner'schen Zündmaschinen untauglich ist.

Englische Schwefelsäure. In weit grösserer Menge als durch Destillation von Eisenvitriol wird Schwefelsäure durch Oxydation des Schwefels bereitet. Verbrennt Schwefel in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas, so entsteht immer nur schweflige Säure, nie Schwefelsäure, aber die so entstandene schweflige Säure lässt sich, wie schon im Allgemeinen früher angedeutet, auf verschiedene Weise in Schwefelsäure überführen.

Bei Gegenwart von Wasser wird die schweflige Säure durch den Sauerstoff der Luft allmälig in Schwefelsäure umgewandelt (Seite 240). Diese Umwandlung erfolgt indess so langsam, dass sie völlig ohne Interesse ist für die Bereitung der Schwefelsäure.

Wird ein Gemisch von Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft bei erhöhter Temperatur über Platinschwamm oder compactes Platin mit absolut reiner Oberfläche geleitet, so bildet sich Schwefelsäure. Das Platin veranlasst also die chemische Vereinigung des Schwefligsäuregases mit Sauerstoffgas, gerade so wie es die chemische Vereinigung des Wasserstoffgases mit Sauerstoffgas veranlasst. Philipps, welcher diese Entdeckung machte, hat auf dieselbe eine Methode zur Darstellung der Schwefelsäure im Grossen gegründet, welche, obgleich sie noch nicht hinreichend erprobt ist, um ihre Vortheile bei der fabrikmässigen Gewinnung dieser Säure geltend zu machen, doch in wissenschaftlicher Hinsicht grosses Interesse gewährt und alle Beachtung verdient. Man treibt die durch Verbrennen aus Schwefel oder durch Rösten aus Schwefelkiesen (S. 231) erzeugte schweflige Säure, mit einem Ueberschusse von atmosphärischer Luft gemengt, mittelst eines Gebläses, durch eine erhitzte Röhre, in welcher sich Platinschwamm oder Kugeln aus feinem Platindraht befinden und verdichtet die mit dem Stickstoffgase der Luft gemengten Schwefelsäuredämpfe in einem langen und engen, aufrecht stehenden Cylinder von Blei, der mit Kieselsteinen gefüllt ist, welche man fortwährend durch einen oben einfliessenden dünnen Strahl von Wasser feucht erhält.

Aehnlich dem Platin wirken manche poröse Körper und manche Me-

talloxyde, so Bimsstein (Schneider giebt an präparirter Bimsstein; ist derselbe platinirt?), Thon (Blondeau, Pharm. Centralb. 1849. S. 876), Chromoxyd und Eisenoxyd (Schrötter, die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande S. 270) und besonders ein durch Fällen erhaltenes Gemenge aus Kupferoxyd und Chromoxyd (Wöhler und Mahla; Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 81, S. 255) das für die Bereitung der Schwefelsäure im Grossen vorzüglich Beachtung verdient.

Trifft Schwefligsäuregas mit flüssiger oder dampfförmiger concentrirter Salpetersäure (Säure von 1,38 specif. Gewicht) zusammen, so giebt die Salpetersäure 1 Aeq. Sauerstoff ab, es entsteht Schwefelsäure und es tritt Untersalpetersäuredampf auf*).

SO_2 und NO_5 geben: SO_3 und NO_4.

Wie sich schon hieraus ergiebt und wie der directe Versuch bestätigt, wirken Untersalpetersäuredampf und Schwefligsäuregas nicht weiter auf einander ein.

Die Untersalpetersäure wird aber durch Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt, und zwar geben 3 Aeq. derselben 2 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Stickstoffoxyd.

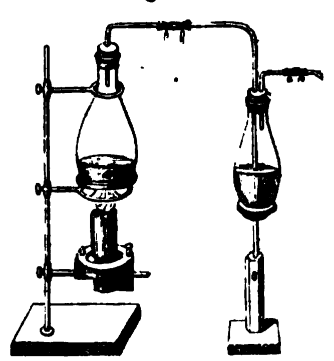
$3\ NO_4$ geben: $2\ NO_5$ und NO_2.

Lässt man daher zu dem Gemenge aus Untersalpetersäuredampf und Schwefligsäuregas Wasserdampf in gewisser Menge treten, so erfolgt diese Zerlegung und es kann dann auf's Neue, durch die entstandene Salpetersäure schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt werden, wobei von der Salpetersäure wiederum Untersalpetersäure zurückbleibt.

Ist nun zugleich Sauerstoff (atmosphärische Luft) vorhanden, so bildet sich aus dem, bei der Zerlegung der Untersalpetersäure durch Wasser entstandenen Stickstoffoxyde ebenfalls Untersalpetersäure, und eine einfache Betrachtung zeigt, dass, in Folge hiervon, die Menge dieser Säure nach der Bildung von Schwefelsäure wieder genau eben so gross ist als sie vorher war.

*) Diese zuerst von Peligot beobachtete Zersetzung giebt, beiläufig gesagt, einen sehr bequemen Weg ab zur Darstellung von Untersalpetersäure. Man bringt in die Flasche *a* Figur 102 die Materialien zur Entwickelung von Schwefligsäuregas, also zerschnittenes Kupferblech und concentrirte Schwefelsäure; in die Flasche *b* die Salpetersäure. Die Zerlegung der letzteren, die Bildung von Schwefelsäure erfolgt unter starker Wärmeentwickelung und die Untersalpetersäure entweicht in starken rothen Dämpfen.

Fig. 102.



$$\overbrace{\begin{array}{ll} NO_4 & \\ NO_4 \text{ und Wasser geben:} & \\ NO_4 & \end{array}\begin{array}{l} NO_5 \\ NO_5 \\ NO_2 \end{array}}^{\text{I}}\overbrace{\begin{array}{l} \text{und } SO_2 \\ \text{und } SO_2 \\ \text{und } 2\,O \text{ aus der Luft} \end{array}\begin{array}{l} \\ \text{geben:} \\ \end{array}\begin{array}{l} SO_3 \text{ und } NO_4 \\ SO_3 \text{ und } NO_4 \\ \ldots\ldots\ldots\; NO_4 \end{array}}^{\text{II}} \quad (A).$$

Die Wechselwirkung kann auf gleiche Weise von Neuem beginnen, es können von Neuem, durch Einwirkung von Wasserdampf auf die Untersalpetersäure, Salpetersäure und Stickstoffoxyd entstehen (I), es kann dann wieder schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt werden, unter gleichzeitiger Bildung von Untersalpetersäure aus der Salpetersäure und aus dem Stickstoffoxyde und dem Sauerstoff der Luft (II), und man erkennt, dass es im ferneren Verlaufe des Processes nur der, von dem Stickstoffoxyd aus der Luft aufgenommene Sauerstoff ist, welcher zur Bildung von Schwefelsäure verwendet wird.

Es ist aber klar, dass bei dem Vorhandensein einer hinreichenden Menge von Wasser die Wiederbildung der Untersalpetersäure in II, zusammenfallen muss mit ihrer Zersetzung in I, und dass sich daher der Process, nachdem das erste Mal aus der Untersalpetersäure, durch Einwirkung von Wasser, Salpetersäure und Stickstoffoxyd gebildet worden sind, später auf folgende Weise darstellen lässt:

$$\begin{array}{llllll} NO_5 & & SO_2 & & SO_3 & & NO_5 \\ NO_5 & \text{und} & SO_2 & \text{und Wasser geben:} & SO_3 & \text{und} & NO_5 \quad (B). \\ NO_2 & \text{und} & 2\,O & \text{aus der Luft} & \ldots & & NO_2 \end{array}$$

Dieses, durch das Vorhandensein einer hinreichenden Menge von Wasser bedingte Zusammenfallen der Bildung der Untersalpetersäure und ihrer Zersetzung, oder, was dasselbe ist, dieses Nichtauftreten von Untersalpetersäure, ist für den dauernden Verlauf der Schwefelsäurebildung unerlässlich. Schwefelsäure und Untersalpetersäure haben nämlich eine ausserordentliche Neigung sich mit einander zu vereinigen; concentrirte Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) absorbirt Untersalpetersäuredampf mit grosser Begierde und es entsteht, wenn jene nicht im Ueberschusse ist, eine starre krystallinische Verbindung. Fehlt es daher bei unserem Schwefelsäurebildungsprocesse an Wasser, so ist die Bedingung erfüllt, unter welcher diese Verbindung sich bilden kann, es resultirt nicht Schwefelsäure, sondern die Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure und die so gebundene Untersalpetersäure ist für den Process verloren, wenn nicht die Verbindung nachträglich durch Wasser zersetzt wird, neben welchem sie eben so wenig als die Untersalpetersäure selbst bestehen kann. Nur bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser wird daher der Process, wie vorhin angegeben, verlaufen, weil nur dann weder Untersalpetersäure, noch die Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure entstehen können.

Eben so wie bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser

die Wiederbildung der Untersalpetersäure zusammenfällt mit ihrer Zersetzung in Salpetersäure und Stickstoffoxyd, wird natürlich auch die Entstehung der Salpetersäure durch keinen messbaren Zeitraum getrennt sein von ihrer Zersetzung durch die schweflige Säure (B), so dass also das Endresultat der Wechselwirkung zwischen Salpetersäure, schwefliger Säure und Wasser, die Bildung von Schwefelsäure und das Auftreten von Stickstoffoxydgas ist. In der That, trifft Schwefligsäuregas nicht mit concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure in höherer Temperatur zusammen, so entsteht Schwefelsäure, nicht unter Entwickelung von Untersalpetersäuredampf, sondern unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, welches dann, wenn Sauerstoff (Luft) vorhanden, wiederum Untersalpetersäure giebt, die augenblicklich durch das vorhandene Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt wird u. s. w. *).

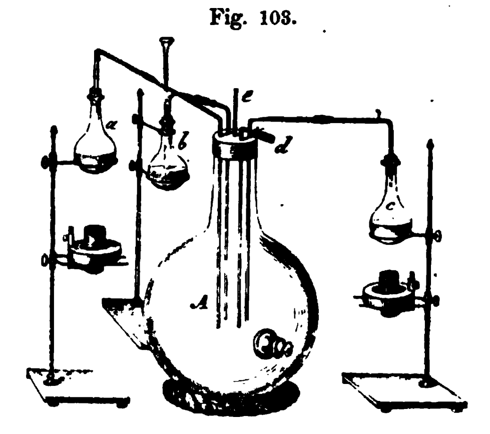
Auf das im Vorstehenden Mitgetheilte basirt sich das Verfahren der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, welches in den Schwefelsäurefabriken schon seit längerer Zeit befolgt wurde und noch jetzt allgemein befolgt wird. Man lässt bei demselben Schwefligsäuregas, Untersalpetersäuredampf und Wasserdampf, bei Gegenwart von Luft, auf einander wirken. Die Untersalpetersäure giebt mit Wasser Stickstoffoxyd und Salpetersäure; die Salpetersäure oxydirt die schweflige Säure zu Schwefelsäure, indem sie wieder zu Untersalpetersäure wird, welche neben der aus dem Stickstoffoxyde und dem Sauerstoff der Luft entstandenen Untersalpetersäure von Neuem durch Wasser zersetzt wird u. s. f. Es findet also eine fortwährende Neubildung und Zersetzung der Salpetersäure statt, so lange Sauerstoff (Luft) und Wasserdampf vorhanden sind und das Stickstoffoxyd, indem es unausgesetzt mit dem Sauerstoff der Luft Untersalpetersäure bildet, ist gleichsam der Vermittler, durch welchen der Sauerstoff der Luft zur schwefligen Säure gelangt.

Man hat, wie leicht einzusehen, bei der Schwefelsäurebildung auf angegebene Weise, nicht nöthig, unmittelbar Untersalpetersäure anzuwenden, man kann Materialien nehmen, welche die Entstehung von Untersalpetersäure veranlassen, so Salpetersäure, welche, indem sie 1 Aequiv. Sauerstoff direct an die schweflige Säure abgiebt, zu Untersalpetersäure wird (siehe oben), oder Stickstoffoxydgas, welches mit dem Sauerstoff der Luft augenblicklich Untersalpetersäure bildet. Das Wesentliche des im Vorstehenden Mitgetheilten lässt sich mit Hülfe des in Figur 103 abgebildeten Apparats s. f. S. veranschaulichen. In den kleinen Kolben *a* werden die Materialien zur Entwickelung von Schwefligsäuregas gebracht: sehr dünnes Kupferblech und englische Schwefelsäure. In den

*) So wie man durch Einleiten von Schwefligsäuregas in concentrirte Salpetersäure sehr bequem Untersalpetersäure erhalten hat (Anmerkung Seite 249), kann man durch Einleiten von Schwefligsäuregas in verdünnte Salpetersäure sehr bequem reines Stickstoffoxydgas erhalten. Die Salpetersäure muss aber erwärmt werden; durch kalte Säure geht das Schwefligsäuregas unzersetzt hindurch.

Kolben *b* giebt man ebenfalls Kupfer und etwas Wasser, nämlich so viel, dass dadurch die untere Oeffnung der Trichterröhre, die fast auf den

Fig. 103.



Boden reichen muss, abgesperrt wird. Dieser Kolben dient zur Entwickelung von Stickstoffoxydgas, welches aus der Einwirkung des Kupfers auf Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht resultirt, die man in kleinen Antheilen durch die Trichterröhre eingiesst. Der Kolben *c* enthält Wasser, zur Bildung von Wasserdampf; man kann in denselben etwas Blech oder Draht eines Metalles legen, damit die Dampfbildung gleichförmiger erfolge. Der geräumige Ballon *A* ist der Raum, wo man das Schwefligsäuregas, der Untersalpetersäuredampf, der Wasserdampf und die atmosphärische Luft auf einander wirken lässt; er ist mit einem Korke oder einem Stöpsel aus Speckstein verschlossen, durch welchen, auf gezeichnete Weise, fünf Glasröhren hindurchgehen. Drei dieser Glasröhren werden mittelst Röhren aus vulcanisirtem Kautschuck oder mittelst Blase mit den kleinen Kolben *a b* und *c* in Verbindung gesetzt. An die vierte Röhre *d* wird ein, sich trichterförmig erweiterndes Kautschuckrohr befestigt, welches zur Aufnahme der Düse eines gewöhnlichen Handblasebalgs dient, wenn man Luft in den Ballon treiben will, oder es wird diese Röhre mit einem Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Die fünfte Röhre *e* endlich, welche nur wenig in den Ballon hinabreicht, gestattet dem bei dem Processe zurückbleibenden Stickstoffgase der Luft einen Ausweg.

Wenn der Apparat auf beschriebene und abgebildete Weise zusammengestellt ist und wenn man erforderlichenfalls die Fugen zwischen dem Stöpsel und dem Ballon und den Glasröhren durch Aufgiessen von Gypsbrei — das ist von in Wasser gerührtem gebranntem Gyps — gehörig gedichtet hat, so kann zur Schwefelsäurebildung geschritten werden. Man erhitzt zuerst den Kolben *a* mit den Materialien zu dem Schwefligsäuregase, und giesst dann, wenn die Entwickelung des Schwefelsäuregases nahe bevorsteht, Salpetersäure durch die Trichterröhre des Kolbens *b* auf das Kupfer, um Stickstoffoxydgas zu entwickeln. Sobald dies Gas

in den Ballon tritt, bildet es sogleich mit dem Sauerstoff der Luft rothen Untersalpetersäuredampf. Gelangt nun Schwefligsäuregas aus dem Kolben *e* in den Ballon, so findet keine Einwirkung statt, wenn der Ballon und die Gase trocken sind. Ist aber etwas Feuchtigkeit vorhanden oder lässt man aus dem Kolben *c* ein wenig Wasserdampf eintreten — das Wasser im Kolben wird für diesen Zweck schon vorher dem Siedpunkte nahe gebracht — so entsteht sogleich die oben erwähnte krystallirte Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure und überzieht die Wand des Ballons wie das Eis die Fensterscheiben oder fällt in Flittern oder als Nebel nieder. Durch Einwirkung der vorhandenen geringen Menge Wassers zerfällt die Untersalpetersäure nämlich in Stickstoffoxyd und concentrirte Salpetersäure, die letztere verwandelt die schweflige Säure in concentrirte Schwefelsäure, indem sie zu Untersalpetersäure wird (siehe *A*), und da diese nun nicht mehr Wasser genug vorfindet, um augenblicklich wieder zersetzt zu werden, so wird sie von der Schwefelsäure aufgenommen und es bildet sich die starre Verbindung oder, wenn etwas mehr Wasser vorhanden ist, eine Auflösung dieser Verbindung in concentrirter Schwefelsäure. Dies ist der fehlerhafte Schwefelsäurebildungsprocess; es fehlt an Wasser, um das Bestehen, also auch das Entstehen, der Untersalpetersäure und der Verbindung derselben mit Schwefelsäure unmöglich zu machen. Lässt man nun, nachdem die starre Verbindung entstanden, Wasserdampf in grösserer Menge in den Ballon treten oder giesst man etwas Wasser durch die Röhre *e* in den Ballon, so wird sie, mit lebhaftem Aufbrausen, in Stickstoffoxydgas und in salpetersäurehaltige verdünntere Schwefelsäure zersetzt, und diese letztere verwandelt sich, wenn Schwefligsäuregas in hinreichender Menge vorhanden ist, in reine, das ist salpetersäurefreie, verdünntere Schwefelsäure, ebenfalls unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, da hier verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure auf einander wirken (Seite 251). Auf diese Weise ist das Resultat des fehlerhaften Processes verbessert worden.

Es ist nun klar, dass die Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure nicht entstehen kann, wenn sich von Anfang an Wasser in hinreichender Menge in dem Ballon befindet, wenn z. B. dessen Wände stark mit Wasser befeuchtet waren oder wenn man mit dem Schwefligsäuregase und dem Stickstoffoxydgase sogleich eine grössere Menge von Wasserdampf eintreten lässt. Das Endresultat der Wechselwirkung ist dann verdünntere, aber reine, salpetersäurefreie Schwefelsäure und Stickstoffoxydgas. Dies ist der richtige, der normale Gang des Schwefelsäurebildungsprocesses.

Findet das, bei der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure auftretende Stickstoffoxydgas in der Luft des Ballons noch Sauerstoff, so entsteht natürlich sogleich wieder Untersalpetersäure, die auf bekannte Weise eine neue Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure überführt und der Process wiederholt sich dann. Ist aber, entweder

gleich Anfangs oder nach und nach, die Luft ihres Sauerstoffs völlig beraubt worden, so kann die Bildung von Untersalpetersäure nicht mehr erfolgen, der Ballon enthält dann ein Gemenge von Stickstoffoxydgas und Stickstoffgas, eventuell auch Schwefligsäuregas und der Schwefelsäurebildungsprocess hört auf. Bläst man dann durch die Röhre *d* mittelst eines Handblasebalgs wiederum atmosphärische Luft in den Ballon, so entstehen sofort wieder rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, und wenn zugleich Schwefligsäuregas und Wasserdampf eingeleitet werden, so beginnt der Process von Neuem in normaler Weise, das heisst, ohne dass rothe Dämpfe sichtbar werden, weil dann die Bildung der Untersalpetersäure mit ihrer Zersetzung zusammenfällt (Seite 250).

Man erkennt leicht, dass der Gehalt der Luft an Stickstoffgas unvermeidlich einen Verlust an Stickstoffoxydgas nach sich zieht. Da das Stickstoffoxydgas, welches bei der Schwefelsäurebildung frei wird, sich der entsauerstofften Luft, dem Stickstoffgase beimengt, so wird es, beim Einblasen von neuer Luft in den Ballon, mit dem aus *e* entweichenden Stickstoffgase wenigstens theilweis, nämlich so weit es nicht, in Untersalpetersäure resp. Salpetersäure verwandelt wird, mit entweichen. Von Zeit zu Zeit muss man daher eine neue Menge von Stickstoffoxydgas in dem Kolben *b* entwickeln. Auf welche Weise sich dieser Verlust in der Praxis vermeiden oder doch vermindern lässt, wird weiter unten gezeigt werden. Bestände die Luft nur aus Sauerstoffgas, so würde man im Stande sein, mit der kleinsten Menge Stickstoffoxydgas jede beliebig grosse Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure umzuwandeln, und in dem Ballon lässt sich dies zeigen, wenn man die Röhre *a* mit einem Gasometer, der Sauerstoff enthält, in Verbindung setzt und wenn man dann Anfangs den Ballon mit Sauerstoffgas füllt. In diesem Falle springt das höchst Interessante der Processe am besten in die Augen. Schwefligsäuregas, Sauerstoffgas und Wasserdampf wirken nicht auf einander, kommt aber zu dem Gemenge auch nur eine einzige Blase Stickstoffoxyd, so wird die schweflige Säure sofort und vollständig in Schwefelsäure umgewandelt und das Stickstoffoxyd findet sich unverändert wieder. Wäre es unbekannt, auf welche Weise das Stickstoffoxydgas hierbei wirke, wüsste man nicht, dass es mit Sauerstoff Untersalpetersäure und diese mit Wasser Salpetersäure und wieder Stickstoffoxyd gäbe, so würde man sich veranlasst fühlen anzunehmen, es wirke als Contactsubstanz, durch katalytische Kraft, denn es erscheint, wie schon oben angedeutet, gleichsam nur als ein Vermittler, durch welchen der Sauerstoff an die schweflige Säure gelangt.

Anstatt in den Kolben *b* die Materialien zur Entwickelung von Stickstoffoxydgas, nämlich Kupfer und Salpetersäure, zu bringen, kann man auch concentrirte Salpetersäure allein in demselben erhitzen. Die Bildung von Untersalpetersäuredampf erfolgt dann sogleich, wenn der Salpetersäuredampf und das Schwefligsäuregas in dem Ballon zusammentreffen, indem die Salpetersäure 1 Aequiv. Sauerstoff an die

schweflige Säure abgiebt. Dann schreitet der Process, wie angegeben, weiter fort. Da selbst vulcanisirtes Kautschuck von dem Dampfe der Salpetersäure zerstört wird, so ist es für diese Einrichtung des Apparats unerlässlich, dass die Röhre, welche den Dampf aus dem Kolben *b* in den Ballon leitet, ohne Kautschuckverbindung sei.

Bei der fabrikmässigen Bereitung der Schwefelsäure durch den besprochenen Process lässt man die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure in grossen Kammern vor sich gehen, welche aus zusammengefügten Bleiplatten erbaut sind, die ein äusseres hölzernes Rahmwerk unterstützt. Die erste Bleikammer für die Darstellung von Schwefelsäure wurde 1774 von Roebuck in Birmingham construirt und daher nannte man die in den Bleikammern gewonnene Schwefelsäure englische Schwefelsäure. Sie hat diesen Namen behalten, ohngeachtet der Continent seinen Bedarf jetzt selbst zu erzeugen vermag.

Das Fabrikationsverfahren hat im Verlaufe der Zeit mehrfache Abänderungen erfahren, sowohl in Rücksicht auf die zur Erzeugung der schwefligen Säure und der Untersalpetersäure benutzten Materialien, als auch in Rücksicht auf die Leitung des ganzen Processes.

In der frühesten Zeit verbrannte man in den Bleikammern periodisch ein Gemenge von Schwefel und 8 bis 12 Procent Salpeter, indem man dasselbe, angezündet, in flachen Schalen auf einem Wagen durch eine Thür einschob. Producte der Verbrennung dieses Gemisches sind: schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Stickstoffoxyd:

KaO, NO_5 und xS können geben KaO, SO_3 und NO_2 und xSO_2.

Das schwefelsaure Kali blieb in den Schalen zurück; die schweflige Säure und das Stickstoffoxyd mengten sich der Luft der Kammern bei, und wirkten, nach dem Einströmen von Wasserdampf, den ein Dampfkessel lieferte, auf oft besprochene Weise auf einander. Sobald die Condensation der entstandenen Schwefelsäure erfolgt war, wurde die Luft der Kammern, durch Oeffnen von Thüren und Klappen, vollständig erneuert und dann der Process von Neuem begonnen. Die heftige Reaction bei dem Verbrennen des Gemisches aus Schwefel und Salpeter und die schnelle Condensation der Gase in Folge der Bildung der Schwefelsäure, machten besondere Klappen und Ventile (Wasserventile) erforderlich, damit die Kammern nicht bei der ersteren zersprengt, bei der letzteren durch den Luftdruck zusammengedrückt wurden.

Der Process der periodischen Bildung der Schwefelsäure in den Kammern wurde bald durch einen continuirlichen, einen ununterbrochenen Process verdrängt. Man verbrannte nämlich das erwähnte Gemisch aus Schwefel und Salpeter nicht mehr in den Kammern selbst, sondern ausserhalb derselben in einem kleinen gewölbten Ofen, dem Brenner *A* Fig. 104 s. f. S., und leitete von diesem ab die Gase, nämlich das gebildete Schwefligsäuregas und Stickstoffoxydgas und die überschüssige, eingetretene atmosphärische Luft durch ein weites Rohr in die Kammer *CC*,

während man am entgegengesetzten Ende der Kammer, bei *s*, die entsauerstoffte Luft, gemengt mit dem Antheile Stickstoffoxydgas, welcher

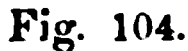
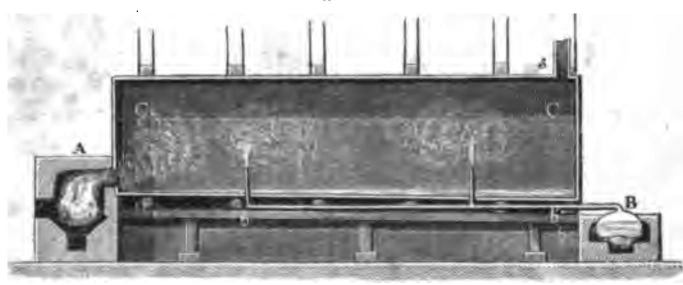


Fig. 104.

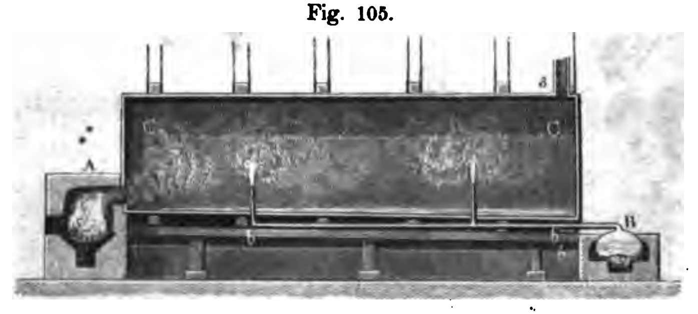


unvermeidlich verloren gegeben werden musste, durch ein Abzugsrohr, also durch eine Art von Schornstein, ausströmen liess. *B* ist der Dampfkessel, welcher den erforderlichen Wasserdampf durch die Röhre *b b'* in die Kammer bringt.

Später verbrannte man den Schwefel allein auf dem Heerde oder in dem Kessel des kleinen Ofens, und zu der dadurch in die Kammern gelangenden schwefligen Säure liess man salpetrige Dämpfe und Stickstoffoxydgas treten, welche durch Erhitzen von Zucker (Zuckersyrup) oder Stärkemehl mit Salpetersäure, in Retorten erzeugt wurden. Das Nebenproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Körper, die Oxalsäure, sollte zum Theil die Kosten der Salpetersäure decken. Weil aber zu jener Zeit die Salpetersäure nicht so wohlfeil dargestellt werden konnte als jetzt, und weil die Oxalsäure wegen des geringen Verbrauchs doch nur wenig Werth hatte, so kehrte man für die Erzielung des Stickstoffoxyds zum Salpeter zurück. Man mengte denselben indess nicht mehr dem Schwefel bei, — weil man bemerkt hatte, dass beim Abrennen des Gemenges nur ein Theil der Salpetersäure wirksames Stickstoffoxydgas giebt, ein anderer Theil aber des ganzen Sauerstoffgehalts beraubt wird, also unwirksames Stickstoffgas liefert, — sondern man stellte ein Gefäss mit Salpeter oder mit Salpeter und Schwefelsäure, auf einem Dreifusse, mitten in das Gefäss, in welchem der Schwefel behufs der Bildung von schwefliger Säure verbrannt wurde, wie es Fig. 105 zeigt.

In neuester Zeit endlich erzeugt man die Untersalpetersäure in den Kammern durch Einwirkung der schwefligen Säure auf flüssige Salpeter-

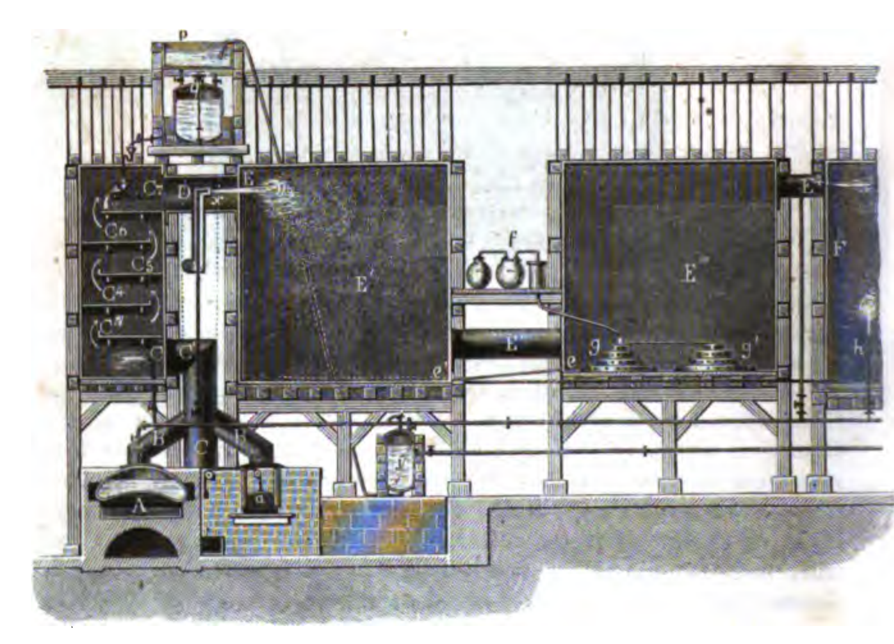
Fig. 105.



säure. Die Salpetersäure oxydirt, wie oben (Seite 249) erläutert ist, zunächst einen Theil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, indem sie ein Aequivalent Sauerstoff abgiebt; die so entstehende Untersalpetersäure wird dann augenblicklich durch Wasserdampf in Salpetersäure und Stickstoffoxyd verwandelt u. s. w. Man lässt die Salpetersäure in den Kammern, um ihr eine grosse Oberfläche zu geben, entweder über Terrassen von Steinzeug fliessen oder terrassenförmig über einander gestellte, flache Schalen von Porzellan oder Steinzeug durchlaufen, während gleichzeitig die durch Verbrennen von Schwefel erzeugte schweflige Säure eintritt, und man hat es für zweckmässig erkannt, anstatt einer einzigen Kammer mehrere Kammern anzuwenden, welche abwechselnd oben und unten durch weite Röhren mit einander in Verbindung stehen, um so den Weg der Gase zu verlängern und eine innigere Mischung derselben zu erreichen. Zugleich ist die Vorkehrung getroffen, der aus den Kammern entweichenden entsauerstofften Luft die Untersalpetersäure zu entziehen, wodurch natürlich die Menge der aufzuwendenden Salpetersäure bedeutend vermindert werden muss.

Fig. 106 zeigt einen Schwefelsäure-Apparat neuester Construction im Durchschnitt, nach **Payen** (Gewerbschemie, bearbeitet von **Fehling**).

Fig. 106.



A ist der Ofen, in welchem der Schwefel verbrannt wird; der Boden desselben ist von Gusseisen oder von Eisenblech, dessen Ränder umgebogen und vernietet sind. Durch die Flamme des brennenden Schwefels wird ein kleiner, darüber liegender Dampfkessel geheizt, doch ist zur Aushülfe noch ein anderer Dampfkessel mit besonderer Feuerung vorhanden. Ein zweiter Schwefelofen, neben dem ersten, ist im Aufriss zu sehen, mit der Schieberthür a, durch welche der Zutritt der Luft regulirt, nach jeder Stunde der Rückstand herausgezogen und neuer Schwefel eingetragen wird.

Aus jedem der beiden Oefen führt ein weites Rohr B die Gase — schweflige Säure und theilweise des Sauerstoffs beraubte Luft — in das Rohr C, dessen Querschnitt gleich ist der Summe der Querschnitte der beiden Röhren BB, durch C' treten sie in die kleine Kammer $C^2 \dots . C^7$, von deren Einrichtung und Zweck später die Rede sein wird, aus dieser gelangen sie durch das Rohr DE in die Kammer E', hierauf durch E'' in die Kammer E''' u. s. f. Der Zug wird theils dadurch hervorgebracht, dass man dem Rohre C eine Höhe von 20 bis 30 Fuss giebt, theils dadurch, dass in der Richtung des Gasstromes Wasserdampf in die Kammern geleitet wird, so bei C'', bei E, bei E^4, G' u. s. w.

In der Kammer E''' fliesst fortwährend oder innerhalb gewisser Zeit-

räume Salpetersäure aus dem Gefässe *f* über die Terrassen von Steinzeug *gg'* und kommt auf diese Weise in grosser Oberfläche mit dem

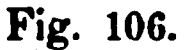
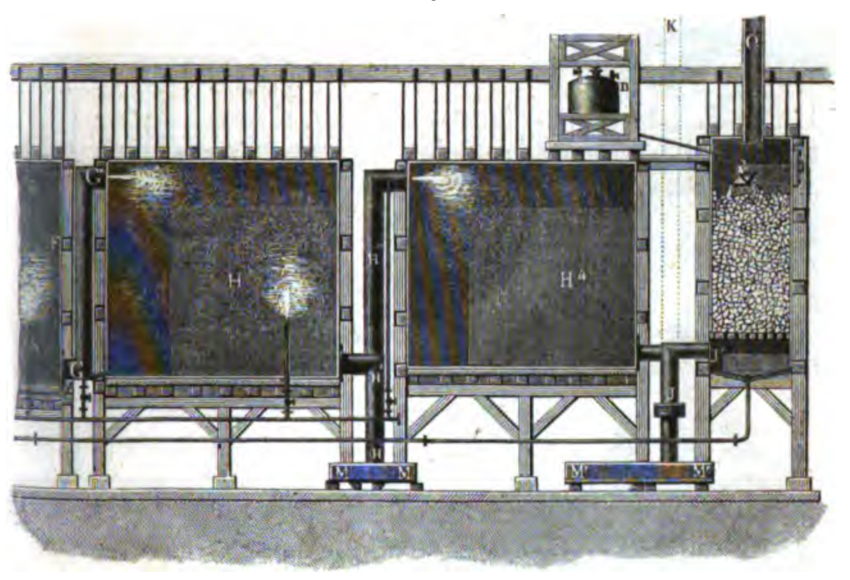


Fig. 106.



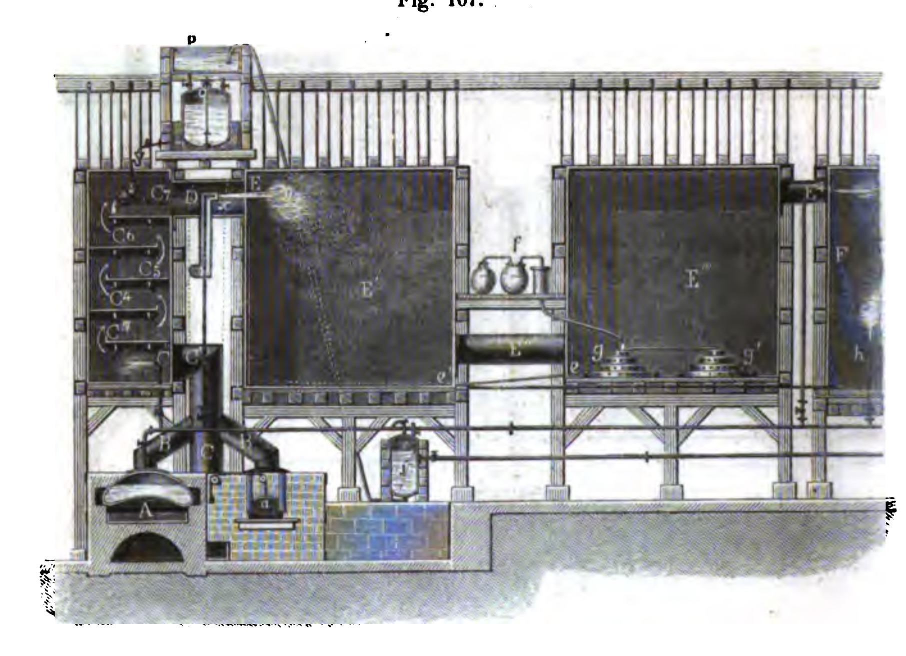
Schwefligsäuregase in Berührung. Die Salpetersäure giebt hier zunächst direct 1 Aeq. Sauerstoff an die schweflige Säure ab und es tritt Untersalpetersäure auf, welche dann, weil Wasserdampf vorhanden, auf oben erläuterte Weise (Seite 249) die fernere Schwefelsäurebildung veranlasst.

Die in E''' gebildete Schwefelsäure enthält noch Salpetersäure und Untersalpetersäure; sie fliesst durch die Bleiröhre *e e'* in die Kammer E' zurück, wo diese Säuren, durch die in dieser Kammer sehr überwiegende schweflige Säure, mit Hülfe von Wasserdampf zu Stickstoffoxyd reducirt werden, das heisst, wo durch Wechselwirkung dieser Säuren, der schwefligen Säure und des Wasserdampfs Schwefelsäure entsteht unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas (Seite 251). Das Stickstoffoxydgas, so wie die daraus, durch Aufnahme von Sauerstoff entstandene Untersalpetersäure gelangen dann, mit den übrigen Gasen, wieder in die Kammer E''' und was in dieser gasförmig oder dampfförmig bleibt, setzt den Weg weiter fort, tritt durch E^4 nach F, „die grosse Kammer" — in der Abbildung abgebrochen gezeichnet — in welche auch von unten, durch drei Röhren *hh*, Wasserdampf geleitet wird, um die Mengung der Gase und die geeignete Wirkung derselben auf einander zu ermöglichen.

In dieser „grossen Kammer" F erfolgt vorzugsweise die Bildung der Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, durch Vermittlung

des Stickstoffoxyds. Was in derselben nicht verdichtet wird, gelangt durch $G\,G'$ oben in die folgende kleinere Kammer H, worin sich der

Fig. 107.



Process fortsetzt. Die auch hier unverdichtet gebliebenen Gase treten durch das Rohr $H'\,H''$ in das geschlossene Reservoir $M\,M$, in welchem sie durch verschiedene Abtheilungen circuliren und treten dann am Ende desselben durch H''' in den oberen Theil der letzten Kammer H^4, aus welcher die noch unverdichteten Gase nochmals durch ein, dem ersten gleiches Reservoir $M\,M'$ geleitet werden. Von hier ab gelangen sie endlich durch J nach J', einen Behälter (*tambour*), welcher mit Coaks in Stücken gefüllt ist, die aus dem Gefässe n mit Schwefelsäure von 62 bis 64° Baumé benetzt werden. Damit das Benetzen möglichst gleichförmig erfolge, befindet sich über dem Coaks bei i ein, in zwei Abtheilungen getheilter Schaukeltrog; ist die eine Abtheilung durch die einfliessende Schwefelsäure gefüllt, so kippt der Trog, in Folge des veränderten Schwerpunktes um, stösst auf ein festes Querstück und giesst die Säure aus. Die Säure fliesst dann während dieser Stellung aus n in die andere Abtheilung und ist diese gefüllt, so kippt der Trog nach der anderen Seite um und die Säure ergiesst sich hier über die Coaks. So wiederholt sich das Spiel in regelmässigen Zwischenräumen.

Indem die Gase über die mit Schwefelsäure benetzten Coaks gehen, wird von dieser Säure die Untersalpetersäure vollständig absorbirt und nur eine fast entsauerstoffte Luft zieht durch das Rohr O ins Freie ab.

Man erkennt, dass es für die möglichst vollständige Wiedergewinnung des Stickstoffs der Salpetersäure als Untersalpetersäure unerlässlich ist,

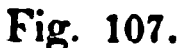
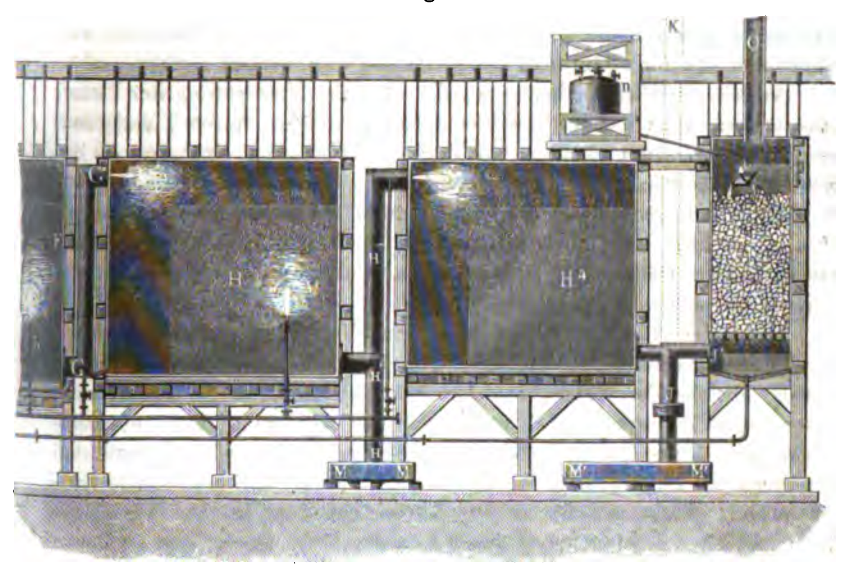


Fig. 107.



den Process so zu leiten, dass das Stickstoffoxydgas in der letzten Kammer immer noch so viel Sauerstoff findet, als nöthig ist, um Untersalpetersäure zu bilden. Würde die Luft völlig entsauerstofft, so würde ein Gemenge von Stickstoffgas (aus der Luft) und Stickstoffoxydgas in den Coaksbehälter gelangen und, da die Schwefelsäure kein Stickstoffoxyd absorbirt, unverändert durch denselben hindurchgehen. Man müsste dann mit den in J' eintretenden Gasen zugleich etwas Luft eintreten lassen, um noch hier die Bildung von Untersalpetersäure herbeizuführen, oder man müsste der über die Coaks fliessenden Schwefelsäure etwas Salpetersäure zusetzen, da eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure das Stickstoffoxyd absorbirt. Das letztere möchte in allen Fällen rathsam sein.

Die mit der Untersalpetersäure beladene Schwefelsäure fliesst aus J' unten ab, sammelt sich in dem Reservoir J'' und wird von hier durch Dampfdruck — indem man aus dem Dampfkessel Dampf (Hochdruckdampf) in das Reservoir treten lässt — in den Behälter p hinaufgetrieben. Dieser steht mit dem Gefässe q in Verbindung, aus welchem man dann die Säure durch einen Hahn in den in C^7 befindlichen Schaukeltrog fliessen lässt, um sie über die horizontalen Scheidewände von Blei $C^6 C^5$ u. s. f. zu verbreiten. Während dieses Wegs bewirken die unten durch C eintretende schweflige Säure und der durch C'' einströmende Wasserdampf,

unterstützt von der hohen Temperatur, die Zersetzung der Untersalpetersäure und es entsteht, unter Freiwerden von Stickstoffoxydgas, reine Schwefelsäure, welche durch ein Bleirohr in die Kammer *E'* fliesst, aus der sie dann zugleich mit der hier entstandenen Säure schliesslich in die grosse Kammer *F* gelangt, die auch die Säure aus allen anderen Kammern aufnimmt und aus der allein man die Säure von Zeit zu Zeit abzieht.

Anstatt des Coakscylinders wendet man zur Verdichtung der Untersalpetersäure auch Ballons von Steinzeug an, welche, durch Tubulaturen und Knieröhren mit einander in Verbindung stehend, eine Art von liegendem Zellencanal bilden und welche zu $^1/_3$ mit Schwefelsäure von 60° B. gefüllt sind, und anstatt über horizontale Scheidewände von Blei C^7 C^8 u. s. w. lässt man auch wohl die so gewonnene untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure über Terrassen von Steinzeug fliessen, gleich denen wie sie sich in E''' befinden.

Ist an der Schwefelsäurekammer keine Vorrichtung zum Zurückhalten der Untersalpetersäure vorhanden, so treten die aus der letzten Kammer H^4 abziehenden Gase, nachdem sie das Reservoir *M'* passirt sind, direct in das Abzugsrohr *JK*, welches in der Abbildung durch punktirte Linien angedeutet ist. Die kastenförmige Erweiterung bei *J* dient zum Reguliren des Zuges: Dieselbe ist nämlich durch eine horizontale Zwischenwand, worin sich 50 bis 100 Löcher befinden, in zwei Theile getheilt und diese Löcher haben zusammen denselben Querschnitt, welchen das Bleirohr *J* da hat, wo es nicht erweitert ist. Wenn daher alle Löcher offen sind, so ist der Zug so, als wenn das Rohr ohne Erweiterung und Zwischenwand sich verlängerte, wird aber ein Theil dieser Löcher, durch aufgesetzte Bleistücke oder Näpfchen von Blei bedeckt, so wird dadurch der Zug entsprechend verlangsamt. Durch eine Thür lässt sich diese Regulirung leicht bewerkstelligen.

Zugleich mit der Condensations-Vorrichtung fällt dann natürlich auch der Theil des Apparates weg, in welchem die untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure der Untersalpetersäure beraubt wird, also C^7 C^8 u. s. w. in der Abbildung. Die aus den Schwefelöfen in *C* tretenden Gase werden dann, wie es die punktirten Linien zeigen, direct durch *E* in die Kammer *E'* geleitet.

Die schweflige Säure zur Fabrikation von Schwefelsäure in den Bleikammern kann auch, anstatt durch Verbrennen von Schwefel, durch Verbrennen (Rösten) von Schwefelkies, Kupferkies überhaupt von kiesigen Erzen erzeugt werden, und auf Hütten, wo man kiesige Erze auf Kupfer verarbeitet, die an und für sich entschwefelt werden müssen, lässt sich die auf diese Weise gewonnene schweflige Säure gleichsam als Abfallsproduct betrachten. Wehrle und Braun wandten im Jahre 1837 in Oesterreich und Böhmen die Kiese zur Schwefelsäurefabrication an und im Jahre 1840 gab innerhalb weniger Monate die Mehrzahl der Schwefelsäurefabrikanten Englands den Gebrauch des Schwefels zur Erzeugung der schwefligen Säure auf und zog statt dessen die Kiese Englands und

Irlands in Anwendung, weil Neapel den Verbrauch des sicilianischen Schwefels durch Erhöhung des Ausfuhrzolls bedeutend belastet hatte. Auch am Harze, nämlich auf der Okerhütte bei Goslar, wo man die kiesigen Erze des Rammelsberges verhüttet, entstand um jene Zeit eine Schwefelsäurefabrik der in Rede stehenden Art, welche noch jetzt im Betriebe sich befindet, während in England in Folge der Wiedereinfuhr von sicilianischem Schwefel, nach der Ausgleichung der Zolldifferenzen, die Benutzung der Kiese, wenn nicht aufgegeben, doch sehr beschränkt worden ist. Abgesehen davon, dass die Kiese die Kosten eines weiten Landtransportes nicht zu tragen vermögen, dass dieselben also da, wo sie zu Tage gefördert werden, oder wo sie verhüttet werden sollen, für unsern Zweck in Anwendung kommen müssen, steht auch noch das häufige Vorkommen von Arsen in denselben ihrer allgemeinen Benutzung entgegen. Die Schwefelsäure nämlich, welche aus arsenhaltigen Kiesen resultirt, ist mit Arsen verunreinigt und dies oft in so hohem Grade, dass sie ohne vorherige Reinigung, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelbaryum bewerkstelligt wird, gar nicht verkäuflich ist.

Die Verbrennung des Schwefelkieses lässt man in England meistens in Schachtöfen von ohngefähr 12 Fuss Höhe vor sich gehen, deren Einrichtung sich im Allgemeinen aus Fig. 108 ergiebt. *d* und *e* sind Thüren, die erstere, obere, zum Einschütten des rohen, zerkleinerten Kieses, die zweite, untere, zum Ausziehen des abgebrannten Kieses, welcher im Wesentlichen aus Eisenoxyd besteht. Durch die Oeffnungen *cc*..., welche ebenfalls durch Thüren zu verschliessen sind, lässt sich mit Hülfe von eisernen Stangen dem Niedergehen des Kieses in dem Schachte zu Hülfe kommen. Von dem obern gewölbten Theile gehen zwei Röhren ab, die eine nach einem Schornstein oder in's Freie, die andere nach der Bleikammer. Die letztere leitet die Gase von dem brennenden Kiese an ihren Bestimmungsort, die erstere ist für das Anheitzen des Ofens erforderlich. Soll nämlich der Ofen in Thätigkeit gesetzt werden, so lässt man in demselben zuerst Gichten von Steinkohlen oder Holz so lange niedergehen, bis seine Wände rothglühend geworden sind, dann entfernt man das Brennmaterial und füllt ihn durch *d* mit dem Schwefelkiese. Dieser entzündet sich, verbrennt zu Eisenoxyd, sinkt nieder und in dem Maasse als man den Rückstand aus *c* zieht, füllt man durch *d* wiederum Kies nach. Zwei Oeffnungen zu beiden Seiten des Ofens, fast dicht unter dem Gewölbe, dienen zum Einschieben von Kästen mit Salpeter (man nimmt Chilesalpeter, Natronsalpeter, wenn dieser billiger) oder Salpeter und Schwefel-

Fig. 108.



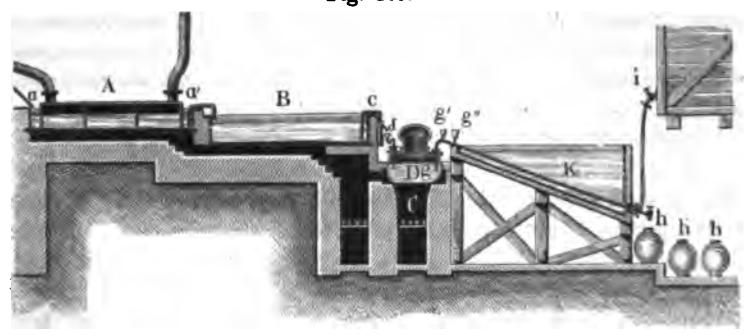
säure, um das Stickstoffoxydgas oder die Salpetersäure zu liefern, vorausgesetzt, dass man nicht direct Salpetersäure in den Kammern, auf oben beschriebene Weise anwendet. Auf der Okerhütte werden die kiesigen Erze auf erhitzten Steinplatten verbrannt, die zu mehreren über einander in einem vierseitigen Ofen eingemauert sind. Die abziehenden Gase gehen über Kästen, in denen sich Salpeter oder Chilesalpeter befindet und treten dann zunächst in eine kleine Kammer, in welcher sie sich abkühlen und in welcher die mechanisch übergerissenen und die leichter condensirbaren flüchtigen Körper (Eisenoxyd, Selen, Quecksilber, ein Theil der arsenigen Säure u. s. w.) sich ablagern. Eine solche Vorkammer ist bei der Benutzung von Kiesen fast unerlässlich und selbst bei der Verwendung von Schwefel empfehlenswerth.

Die Säure, welche sich in den Kammern bildet, und welche man, wie erwähnt, von Zeit zu Zeit aus der grossen Kammer *F* abzapft, die Kammersäure, hat nicht die Concentration, welche die in den Handel kommende Säure besitzt (1,830 specif. Gew.); sie muss erst durch Eindampfen auf diese Concentration gebracht werden. Aus Früherem ergiebt sich, was die Gewinnung einer concentrirten Säure in den Kammern unmöglich macht. Wird Wasserdampf in zu geringer Menge in die Kammern geleitet, so absorbirt die entstehende concentrirte Schwefelsäure eine bedeutende Menge Untersalpetersäure, indem die oft erwähnte Verbindung der beiden Säuren sich bildet, es resultirt also eine stark mit Untersalpetersäure verunreinigte Säure und ein Theil der Untersalpetersäure geht für den Process verloren. Die Erfahrung hat gezeigt, dass es am besten ist, den Wasserdampf in solcher Menge einströmen zu lassen, dass eine Säure von 1,5 specifischem Gewicht entsteht (50° B.; 60 Procent Gehalt an Säurehydrat), was der Fall ist, wenn auf 100 Schwefel 200 bis 220 Wasser kommen. Eine Vermehrung des Wasserdampfes über diesen Punkt hat, abgesehen davon, dass dadurch die Kammern sehr stark erwärmt werden, und dass die entstehende verdünntere Säure viel Brennmaterial erfordert, um auf die übliche Concentration gebracht zu werden, den Nachtheil, dass Schwefligsäuregas verloren geht. Die verdünnte Säure absorbirt nämlich dies Gas in reichlicher Menge.

Das Eindampfen der Kammersäure, um sie zu concentriren, wird zunächst in flachen Pfannen von Bleiplatten bewerkstelligt, und schliesslich in einer Destillirblase aus Platin beendet. Fig. 109 zeigt den jetzt gebräuchlichen Concentrirungs-Apparat mit der Vorrichtung, der Kammersäure noch den letzten Rückhalt an Untersalpetersäure und Salpetersäure zu entziehen. Er besteht aus den zwei Bleipfannen *A* und *B*, welche durch Platten aus Gusseisen unterstützt sind, und welche durch die von der Blase *D* abziehende Flamme erhitzt werden. Die Säure gelangt aus der Kammer, bei *a* zuerst in die Pfanne *A*; diese ist mit einem Deckel versehen, dessen Seitenwände in die Säure eintauchen, und an welchem sich verticale, der schmäleren Seite parallele Scheidewände befinden, die

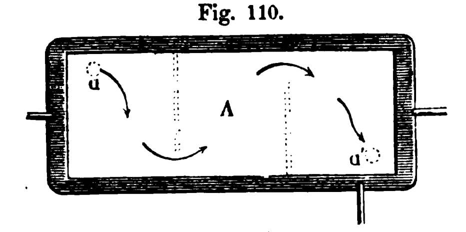
abwechselnd von der einen und der anderen Längenseite etwas entfernt

Fig. 109.



bleiben, wie es die Ansicht von Oben, Fig. 110, veranschaulicht. Zwischen den Deckel und die Oberfläche der Säure lässt man nun durch das Rohr *a* aus dem Schwefelofen Schwefligsäuregas eintreten, dieses streicht, auf dem durch die Scheidewände gebildeten, verlängerten Wege über die Säure und reinigt sie von den letzten Antheilen Untersalpetersäure und Salpetersäure. Das freiwerdende Stickstoffoxydgas und der Ueberschuss an Schwefligsäuregas werden durch das Rohr *a'* in das weite Querrohr *DE*, Fig. 107, geleitet, wo sie bei *x* ausströmen. In der Axe des Rohrs *a'* befindet sich ein dünnes Dampfrohr mit enger Mündung, aus welchem Dampf unter erhöhtem Druck (eine Atmosphäre Ueberdruck) ebenfalls bei *x* ausströmt, wodurch hinlänglich Zug hervorgebracht wird, um das Schwefligsäuregas in der Pfanne *A* circuliren zu machen.

Fig. 110.

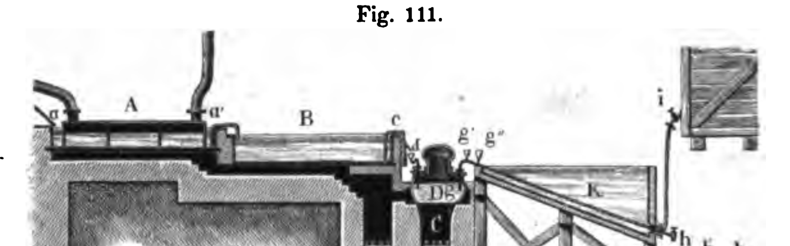


Aus der Pfanne *A* fliesst die gereinigte, erwärmte und etwas concentrirte Säure durch ein heberförmiges Rohr in die zweite Pfanne *B*, welche unbedeckt ist und stärker erhitzt wird. In dieser wird die Säure bis zu höchstens 1,75 specif. Gewicht (62° B., 82 Proc. Säurehydrat, Siedpunkt 210° C.) gebracht. Bei weiterer Concentration erhöht sich der Siedpunkt sehr rasch, es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine beachtenswerthe und die Umgebung belästigende Menge von Säure, die concentrirte Säure greift die Bleipfanne sehr an, und es würde daher eine sehr bleihaltige Säure resultiren.

Die Säure wird deshalb aus der Bleipfanne durch eine einfache Hebervorrichtung in die Platinblase *D* gelassen. Man füllt die Blase zu $^{3}/_{4}$ — ein Schwimmer zeigt den Stand der Säure an — verdampft etwa $^{1}/_{5}$

des Volumens, füllt darauf Säure nach und unterhält dann das Sieden bis die Säure hinreichend concentrirt ist. Die aus der Blase entweichenden Dämpfe gelangen durch das Helmrohr, auf der, der abgebildeten Seite des Apparats entgegengesetzten Seite, in ein von kaltem Wasser umgebenes Schlangenrohr (Kühlrohr) und werden darin zu einer verdünnten reinen Säure verdichtet, welche man in einem Bleigefässe auffängt. Anfangs besteht das Ueberdestillirende aus Wasser mit weniger Säure, nach und nach nimmt der Gehalt an Säure zu, und wenn das Destillat 45⁰ B. zeigt, hat die Säure in der Blase die im Handel übliche Concentration, von 66⁰ B. Der Siedpunkt derselben liegt bei ungefähr 260⁰ C.

Fig. 111.



Zum Ablassen der so heissen Säure aus der Blase dient der Heber *g g' g'' h*, dessen Röhren in einem mit Blei ausgeschlagenen, hölzernen Wasserbehälter liegen, worin das Wasser, in dem Maasse als es sich erwärmt, mittelst des Hahns *i* aus einem Reservoir erneuert werden kann. Bei geschlossenem Hahn *h* füllt man die Röhren des Hebers durch einen der Trichter *g' g''* mit concentrirter Schwefelsäure; verschliesst man dann beide Trichter und öffnet den Hahn *h*, so fliesst die in dem Heber befindliche Säure aus und macht zugleich, durch Ansaugung, die Säure aus der Blase in den Heber steigen und ausfliessen. Man fängt dieselbe entweder direct in den bekannten grossen Glasballons auf, welche, in Stroh und Körbe gepackt, zur Versendung bestimmt sind, oder giesst sie später in diese Ballons.

Die aus der Blase abdestillirte verdünnte Säure giebt man entweder in die Bleipfanne zurück oder man dampft sie für sich ein, um eine reinere Säure zu erhalten.

Bisweilen wird das Concentriren in der Platinblase so weit fortgesetzt, bis das Hydrat HO, SO_3 entstanden ist, dessen Siedpunkt bei 326⁰ C. liegt, und welches dann unverändert überdestillirt, also bis das Destillat 67⁰ B. zeigt (specif. Gew. 1,842).

Der Benutzung von Platinapparaten zum schliesslichen Concentriren der Säure der Bleipfannen ist, ungeachtet des nicht unbedeutenden Kapi-

tals, welches in diesen Apparaten steckt, doch vorzugsweise mit der billige Preis zuzuschreiben, den die englische Schwefelsäure jetzt hat. Früher wurde die Säure der Bleipfannen allgemein in Glasretorten im Sandbade weiter concentrirt, jetzt kommen Glasretorten nur ausnahmsweise da in Anwendung, wo Glas und Brennmaterial sehr billig sind.

Das älteste Verfahren der Schwefelsäurefabrikation lieferte von 100 Schwefel 150 bis höchstens 200 concentrirter Säure, durch die später eingeführten Verbesserungen in dem Verfahren erhöhte sich der Ertrag auf ohngefähr 258 und jetzt werden durchschnittlich 310 Säure gewonnen. Nehmen wir an, dass in der käuflichen Säure 93 Proc. des Hydrats HO, SO_3 enthalten sind, so entsprechen 310 käufliche Säure 288 dieses Hydrats. Der Theorie nach müssten von 100 Schwefel 306 dieses Hydrats erhalten werden (16 : 49 = 100 : 306); es findet also ein Verlust von 18 Proc. Hydrat oder 6 Proc. Schwefel statt. Um die 200 schweflige Säure, welche aus 100 Schwefel erhalten werden, in Schwefelsäure umzuwandeln, sind 50 Sauerstoff erforderlich. Diese Umwandlung wird in der Praxis, wenn keine Vorrichtung vorhanden ist, um der aus den Kammern abziehenden Luft die Untersalpetersäure zu entziehen, durch ungefähr 10 concentrirte Salpetersäure bewerkstelligt, worin ungefähr $5^1/_2$ wasserfreie Salpetersäure enthalten sind. Von dieser werden, wenn die schliessliche Reduction zu Stickstoffoxyd stattfindet, $2^1/_2$ Sauerstoff an die schweflige Säure abgegeben und es bleiben 3 Stickstoffoxydgas zurück, durch deren Vermittlung die zur Oxydation noch fehlenden $47^1/_2$ Sauerstoff der schwefligen Säure aus der Luft zugeführt werden müssen. Durch die Anwendung einer Vorrichtung zum Zurückhalten der Untersalpetersäure ist der Aufwand an Salpetersäure auf ungefähr 4 Proc. vom Gewichte des Schwefels vermindert, also unter die Hälfte herabgebracht worden. Eine der grössten Schwefelsäurefabriken ist die von Tennant zu St. Rollox, bei Glasgow; sie erzeugt jährlich 160,000 Ctr. Säure in 20 Kammern. (Siehe über Schwefelsäurefabrikation: Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie und Payen, Gewerbs-Chemie, bearbeitet von Fehling).

Die englische Schwefelsäure des Handels ist eine dickflüssige, farblose, oder von hineingefallenen organischen Substanzen etwas gefärbte, ätzende, saure Flüssigkeit, bei deren Eingiessen in Wasser kein Zischen stattfindet und welche beim Vermischen mit Wasser eine zwar bedeutende Temperaturerhöhung hervorbringt, aber doch nicht eine so bedeutende wie das Vitriolöl. Die Ursache davon ist, dass sie mehr Wasser enthält als das Vitriolöl, dass keine wasserfreie Säure darin vorkommt. Sie kann angesehen werden als HO, $SO_3 + {}^1/_x$ aq., in welcher Formel $^1/_x$ aq. einen veränderlichen Bruchtheil eines Aequivalents Wasser bedeutet. Sie lässt sich auch als ein Gemenge der beiden Hydrate: HO, SO_3 und 2 HO, SO_3 betrachten, und bei ihrem gewöhnlichen specifischen Gewichte 1,83, wo sie 75 Proc. wasserfreie Säure oder 92 Proc. des Hydrats: HO, SO_3 enthält, besteht sie aus gleichen Aequivalenten der beiden Hydrate, aus (HO, SO_3) + (2 HO, SO_3), repräsentirt sie also die Ver-

bindung: $HO, SO_3 + 1/2$ aq., das ist: $3 HO, 2 SO_3$, das Sesquihydrat. Ihr Aequivalent ist dann 53,5 und mit diesem wird sie bei Arbeiten in Rechnung gebracht. Zum Sieden erhitzt, verflüchtigt sich aus ihr zuerst eine verdünntere Säure in starken weissen Dämpfen und der Siedpunkt erhöht sich allmälig auf 326° C., wonach die zurückbleibende Säure das Hydrat HO, SO_3 ist, welches unverändert verdampft.

Da die englische Schwefelsäure weit wohlfeiler ist als das rauchende Vitriolöl, so benutzt man dieselbe in allen den Fällen, wo die geringere Stärke derselben nicht in Betracht kommt, besonders also auch dann, wenn eine Verdünnung mit Wasser stattfinden kann oder muss. Von der Bereitung ab enthält dieselbe aber ganz gewöhnlich manchfaltige Verunreinigungen, die ihrer Benutzung oft störend in den Weg treten und von denen sie deshalb in solchem Falle vor dem Gebrauche befreit werden muss. Die Verunreinigungen, auf welche man ganz besonders zu achten hat, sind: Untersalpetersäure, schwefelsaures Bleioxyd, aus den Bleikammern und Bleipfannen, arsenige Säure, von der Benutzung arsenhaltigen Schwefels oder arsenhaltiger Kiese. Ausserdem können sich darin finden geringe Mengen von Kali, Eisenoxyd und Kupferoxyd (von mechanisch mit den Dämpfen übergeführtem Salpeter, Eisen und Kupfer der Kiese), Selen von selenhaltigem Schwefel oder Kiesen und Salzsäure von chloridhaltigem Salpeter. Das Vorkommen von Untersalpetersäure ist nachtheilig für die Bereitung von Salzsäure, indem es diese chlorhaltig macht, und wirkt schädlich bei der Auflösung von Indigo, weil dieselbe diesen Farbstoff zerstört. Das Arsen geht in eine Menge von Präparaten ein, die mittelst arsenhaltiger Schwefelsäure bereitet werden, so in die Salzsäure, die Phosphorsäure, Weinsäure, in das *Sulphur praecipitatum*, *Sulphur auratum* u. m. a., und eine solche Säure liefert mit Zink ein arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas, welches den Platinschwamm der Döbereiner'schen Zündmaschinen unwirksam macht. Das schwefelsaure Bleioxyd der Säure kann sich ebenfalls vielen Präparaten beimengen, und die Salzsäure, welche darin vorkommt, macht die mit solcher Säure dargestellte Salpetersäure chlorhaltig.

Das schwefelsaure Bleioxyd giebt sich beim Verdünnen der Säure mit etwa 3 Thln. Wasser durch eine entstehende Trübung zu erkennen; es scheidet sich nämlich dabei aus, weil es nur in concentrirter Säure, nicht in mässig verdünnter auflöslich ist.

Die Gegenwart von Untersalpetersäure lässt sich auf sehr verschiedene Weise darthun. Wird die kalte Säure mit einem Tropfen Indigolösung blau gefärbt, so entfärbt sie sich beim Erhitzen, wenn die genannte Verbindung vorhanden ist. Beim Verdünnen der Säure mit Wasser zeigt sich der Geruch nach sogenannten salpetrigen Dämpfen, wenn Untersalpetersäure vorkommt. Uebergiesst man die Säure im concentrirten oder mit ein wenig Wasser verdünnten Zustande mit einer concentrirten Auflösung von Eisenvitriol, so dass dieselbe eine gesonderte Schicht bildet, so wird diese mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt. Bei

sehr geringem Gehalte an Untersalpetersäure entsteht an den Berührungspunkten der beiden Schichten eine röthliche Zone (S. 171). Die schwach rothe, verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali wird durch die mit ohngefähr 6 Thln. Wasser verdünnte Säure entfärbt, wenn darin Untersalpetersäure enthalten ist, und mit Jodkalium vermischter und verdünnter Stärkekleister wird dadurch blau gefärbt, in Folge der Ausscheidung von Jod (siehe Seite 189 bis 190).

Salpetersäure, welche ebenfalls unter den Verunreinigungen der Schwefelsäure aufgeführt zu werden pflegt, dürfte, von der Fabrikation herrührend, in Wirklichkeit nicht vorkommen können, da sie beim Concentriren der Säure entweicht. Wenn aber eine durch organische Substanzen gefärbte Schwefelsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure entfärbt worden ist, so liegt die Möglichkeit vor, dass sich Salpetersäure neben Untersalpetersäure findet. Enthielt übrigens eine Schwefelsäure nur Salpetersäure, nicht Untersalpetersäure, so wird sich dies leicht erkennen lassen; sie würde dann nämlich mit Indigo und Eisenvitriol die angeführten Reactionen geben, aber nicht auf übermangansaures Kali und Jodkalium-Kleister wirken.

Die Gegenwart von Arsen in der Schwefelsäure wird durch den gelben Niederschlag von Schwefelarsen erkannt, welchen Schwefelwasserstoffgas in der verdünnten Säure hervorbringt; auch giebt arsenhaltige Schwefelsäure, nachdem sie auf sogleich anzugebende Weise von Untersalpetersäure befreit worden ist, wenn man mittelst Zink aus derselben, in der Seite 53 Fig. 36 abgebildeten Flasche Wasserstoffgas entwickelt, ein Gas, dessen Flamme auf hineingehaltenem Porzellan schwarzbraune Arsenflecke hervorbringt.

Die Reinigung einer unreinen englischen Schwefelsäure für die eine oder andere Anwendung lässt sich theilweis schon aus dem vorstehend Gesagten ableiten. Von der Untersalpetersäure kann man, nach Pelouze, die concentrirte Säure dadurch befreien, dass man sie mit ein wenig, etwa mit $^1/_{10}$ bis $^1/_2$ Proc., schwefelsaurem Ammoniak erhitzt. Dies giebt nämlich mit jener Säure Wasser und Stickstoffgas, indem der Sauerstoff der Säure an den Wasserstoff des Ammoniaks tritt. Auch durch Erhitzen der concentrirten Säure mit Schwefel (Barruel) oder mit etwas Zucker oder Papier (Wackenroder) wird die erwähnte Verunreinigung, eventuell auch eine Verunreinigung mit Salpetersäure beseitigt, indem diese Körper zersetzend auf die Untersalpetersäure und Salpetersäure einwirken. Dass die Erhitzung der Schwefelsäure in diesem Falle bis zur Entfernung der schwefligen Säure, welche durch den Ueberschuss der genannten Körper immer gleichzeitig gebildet wird, bei Anwendung von Papier und Zucker bis zu ihrer völligen Entfärbung fortgesetzt werden muss, versteht sich von selbst. Die so gereinigte Säure kann direct zum Auflösen von Indigo, zur Darstellung von Salzsäure, zur Entwickelung von Wasserstoffgas und von Kohlensäuregas dienen, da der Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd hierbei nicht in Betracht kommt. Tröpfelt man

in die mit Salpetersäure oder Untersalpetersäure verunreinigte Säure, unter Umrühren, wässerige schweflige Säure, so wird sie, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, ebenfalls von diesen Verunreinigungen befreit. Da die Säure der Bleikammern, wenn sie Salpetersäure oder Untersalpetersäure enthält, bei dem Concentriren die Bleipfanne und die Platinblase angreift, so thun die Fabrikanten immer wohl, die Kammersäure durch schweflige Säure oder durch Einwerfen von etwas schwefelsaurem Ammoniak in die Bleipfannen von der Salpetersäure und Untersalpetersäure zu befreien (Seite 265).

Das schwefelsaure Bleioxyd wird durch Verdünnen der Säure mit 3 bis 4 Thln. Wasser ziemlich vollständig ausgeschieden und beim Eindampfen der so verdünnten Säure entweicht dann auch die durch Zersetzung der etwa vorhandenen Untersalpetersäure entstandene Salpetersäure.

Die Entfernung des Arsens ist eine umständliche Arbeit. Man verdünnt die Säure mit 2 bis 4 Thln. Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie stark darnach riecht, dann lässt man sie, bedeckt, an einem warmen Orte 24 Stunden stehen und decanthirt oder filtrirt sie hierauf von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyde und Schwefelarsen. Anstatt Schwefelwasserstoffgas durch die verdünnte Säure zu leiten, kann man derselben sehr zweckmässig auch etwas Schwefelbarium zugeben, aus welchem durch die Säure Schwefelwasserstoff entwickelt wird, indem gleichzeitig schwefelsaurer Baryt niederfällt. Da durch Schwefelwasserstoff auch die Untersalpetersäure und die Salpetersäure zersetzt werden, so ist eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Säure schon als eine sehr reine Säure zu betrachten. Muss die Säure im concentrirten Zustande in Anwendung kommen, so hat man die gereinigte verdünnte Säure durch Eindampfen in Porzellanschalen zu concentriren. Ohne Verlust erhält man dann eine Säure von ohngefähr 1,74 specif. Gewicht, bei weiterem Verdampfen entweichen schwere weisse Dämpfe von wasserhaltiger Säure, und soll das Hydrat HO, SO_3 zurückbleiben, so ist das Erhitzen fortzusetzen, bis der Siedpunkt constant wird.

Wasserfreie Schwefelsäure. — Die wasserfreie Schwefelsäure wird gewöhnlich aus rauchendem Vitriolöl gewonnen. Man giebt dasselbe in eine Retorte, legt eine trockene Vorlage vor, die man gut abkühlt und erwärmt die Retorte. Bei mässiger Temperaturerhöhung geht die wasserfreie Schwefelsäure über und verdichtet sich in der kalten Vorlage zu einer krystallinischen asbestartigen Masse. Das Hydrat: $HO, 2SO_3$, des Vitriolöls zerfällt nämlich in SO_3, welche entweicht, und in das Hydrat: HO, SO_3, welches zurückbleibt (Seite 247).

Steht rauchendes Vitriolöl zur Darstellung der wasserfreien Säure nicht zu Gebote, so kann man sich selbst eine rauchende Schwefelsäure durch Destillation aus solchen stark entwässerten Schwefelsäure-Salzen darstellen, welche in hoher Temperatur die Schwefelsäure entlassen,

z. B. aus schwefelsaurem Eisenoxyd oder aus saurem schwefelsaurem Natron.

Das schwefelsaure Eisenoxyd erhält man durch Auflösen von 10 Thl. Eisenvitriol in Wasser, Zugeben von 4 Thln. englischer Schwefelsäure zu der Lösung, Erhitzen derselben, unter allmähligen Zusetzen von Salpetersäure, bis zur Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd, Eindampfen und schliessliches Austrocknen der syrupartigen Masse in einem Tiegel; oder durch Uebergiessen des Rückstandes von der fabrikmässigen Bereitung des Vitriolöls, des *Caput mortuum Vitrioli*, des Eisenroths, mit etwa dem anderthalbfachen Gewichte Schwefelsäure und Eintrocknen der Masse im Tiegel.

Zur Gewinnung von saurem schwefelsaurem Natron vermischt man 3 Theile geglühtes, wasserfreies schwefelsaures Natron, mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure, erhitzt das Gemisch in einem Tiegel, bis bei anfangendem Glühen das Aufschäumen, welches vom Entweichen des Wassers herrührt, aufhört und giesst dann das ruhig fliessende Salz auf eine Platte aus.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte schwefelsaure Eisenoxyd oder das saure schwefelsaure Natron werden in eine Retorte gegeben, — wobei man die Verunreinigung des Halses derselben durch Einstecken einer Papierröhre vermeidet, — und bei Glühhitze destillirt. Sollten Anfangs, wegen unvollständiger Austrocknung, noch zu wässerige Dämpfe entweichen, so legt man die Vorlage nicht eher vor, als bis starke Nebel das Auftreten der rauchenden Säure anzeigen, oder so wechselt man nach einiger Zeit die Vorlage.

Man empfiehlt für diese Destillation allgemein Retorten von Porzellan oder irdene Retorten (aus Schmelztiegelmasse), aber sie lässt sich recht gut auch aus einer beschlagenen Glasretorte bewerkstelligen (Seite 188). Die Retorte wird am besten in einem, aus einem Roste und aus Ziegelsteinen *ex tempore* erbauten Ofen erhitzt, wie er unten bei Schwefelsäurehydrat abgebildet ist. Der Hals der Retorte muss möglichst weit in den Bauch der Vorlage hineinreichen, welche in einer Schale mit kaltem Wasser, resp. Eis oder Schnee liegt. Die Verdichtung der Dämpfe erfolgt vollständig und leicht, wenn man die Vorlage recht oft dreht, um deren Wände mit der flüssigen Säure zu benetzen, von welcher die Dämpfe begierig absorbirt werden.

Prelier benutzt das saure schwefelsaure Natron zur fabrikmässigen Bereitung von rauchendem Vitriolöl, er lässt nämlich die bei der Destillation des sauren Salzes auftretenden Dämpfe in Vorlagen treten, worin sich englische Schwefelsäure befindet (Pharmaceutisches Centralblatt 1848. Seite 304).

Trockenes schwefelsaures Platinoxyd giebt bei der Zersetzung in höherer Temperatur direct wasserfreie Schwefelsäure, und schwefelsaures Antimonoxyd, so wie schwefelsaures Wismuthoxyd, durch Erhitzen der gepulverten Metalle mit englischer Schwefelsäure und Eindampfen erhal-

ten, sollen bei der Destillation ebenfalls wasserfreie Schwefelsäure oder doch eine sehr stark rauchende Schwefelsäure geben.

Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine starre, zähe, faserig krystallinische Masse, welche dem Asbest gleicht und sich zwischen den Fingern wie Wachs kneten lässt. Ihr specifisches Gewicht ist bei 20° C. : 1,97. Bei 25° C. ist sie flüssig und nur wenig über dieser Temperatur, bei 35°, fängt sie an zu sieden und bildet einen farblosen Dampf, welcher beim Vermischen mit der atmosphärischen Luft dichte weisse Nebel bildet, indem er die Feuchtigkeit in derselben verdichtet, damit ein Hydrat bildend, welches weniger flüchtig ist und sich deshalb als Bläschendampf niederschlägt. Sie röthet im vollkommen trockenen Zustande Lackmus nicht, nur bei Gegenwart von Wasser erfolgt Röthung. Sie verbindet sich mit Schwefel und erzeugt damit Verbindungen von brauner, grüner und blauer Farbe (Vogel). Mit einem Zehntheil ihres Gewichts Jod giebt sie eine schön grüne Verbindung, welche krystallisirt erhalten werden kann. Erhitzter Aetzkalk oder Aetzbaryt entzünden sich und brennen einige Secunden lang in dem Dampfe derselben, dieser wird absorbirt und es entstehen schwefelsaurer Kalk oder Baryt. Sie hat ein ausserordentliches Vereinigungsstreben zu Wasser; tropft man sie in Wasser, so findet heftiges Zischen statt, wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls in Wasser, und sie bewirkt Entwickelung von Dämpfen, in Folge der starken Erhitzung. Man darf nicht versuchen, Wasser zu der Säure zu tröpfeln, weil die Masse unfehlbar dabei umhergeschleudert werden würde. Mitscherlich fand das specifische Gewicht ihres Dampfes: 3,000. Nimmt man an, dass der Dampf gebildet ist aus 3 Vol. Sauerstoffgas und $^1/_3$ Vol. Schwefeldampf, welche sich zu 2 Vol., dem Aequivalentvolumen, verdichtet haben, so berechnet sich das specifische Gewicht zu 2,764, was mit dem gefundenen specifischen Gewichte, so gut es sich erwarten lässt, übereinstimmt. In starker Rothglühhitze wird der Dampf in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt.

Das Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3 (Aequivalent 49 oder 612,5; in 100: Schwefelsäure 81,6, Wasser 18,4), dessen Zusammensetzung der Zusammensetzung der neutralen Schwefelsäure-Salze gleicht, kann sowohl aus dem rauchenden Vitriolöl als auch aus der englischen Schwefelsäure gewonnen werden. Erhitzt man den Rückstand von der Bereitung der wasserfreien Schwefelsäure aus dem rauchenden Vitriolöle, in einer Schale von Porzellan oder Platin, bis der Siedpunkt sich nicht weiter erhöht (ohngefähr 326° C.), so stellt er dies Hydrat dar, natürlich im unreinen Zustande (Seite 270). Durch Destillation wird es rein erhalten.

Erhitzt man auf gleiche Weise englische Schwefelsäure, welche, wie oben gesagt, mehr als 1 Aeq. Wasser enthält, welche nämlich als HO, $SO_3 + {}^1/_x$ aq. betrachtet werden kann, so entweicht zuerst eine verdünntere Schwefelsäure und der Siedpunkt steigt fortwährend bis auf ohngefähr 326° C. Sobald der Siedpunkt constant geworden ist, befindet sich

im Rückstande das Hydrat HO, SO_3, welches nun unverändert verdampft und durch Destillation rein erhalten werden kann (Seite 267).

Das Erhitzen in offenen Gefässen, welches allein die genaue Ermittelung des Siedpunktes gestattet, ist lästig wegen der entweichenden Säuredämpfe und verursacht einen erheblichen Verlust an Säure. Man pflegt das Erhitzen daher in Retorten vorzunehmen und wechselt die Vorlage, wenn diejenige Menge von Säure übergegangen ist, welche nach der Erfahrung übergehen muss, um das fragliche Hydrat zu erhalten. Man kann annehmen, dass von dem rauchenden Vitriolöle der vierte Theil, von der englischen Schwefelsäure der fünfte Theil abdestillirt werden muss, um dann bei fortgesetzter Destillation in der gewechselten Vorlage das reine Hydrat: HO, SO_3, zu bekommen. Immer aber ist es nothwendig, sich durch den Siedpunkt oder das specifische Gewicht des Destillats zu vergewissern, ob es wirklich das in Rede stehende Hydrat darstellt, wenn ein grösserer Wassergehalt desselben durchaus unstatthaft erscheint, was jedoch nur ausnahmsweise der Fall ist. Der Siedpunkt des Hydrats HO, SO_3 liegt nämlich, nach Dalton's Versuchen bei 326° C., und auf diesen müsste das Destillat durch Verdampfen gebracht werden; das specifische Gewicht desselben ist, nach Bineau, 1,8426 bei 15° C. (s. unten).

Das *Acidum sulfuricum rectificatum*, die reine Schwefelsäure der Officinen, welche durch Rectification der englischen Schwefelsäure dargestellt zu werden pflegt, ist meistens nicht das Hydrat: HO, SO_3, sondern enthält mehr Wasser, weil man bei der Darstellung desselben die Vorlage entweder gar nicht oder doch früher als angegeben wechselt. Destillirt man ohngefähr $^5/_6$ oder noch weniger der angewandten Säure ab und lässt man das ganze Destillat in eine Vorlage zusammenfliessen, so ist dasselbe begreiflicherweise schwächer als die angewandte Säure; vertauscht man die Vorlage gegen eine neue, nachdem etwa $^1/_8$ übergegangen ist, so hat das Destillat ohngefähr dieselbe Concentration wie die angewandte Säure, nämlich das specif. Gewicht 1,830.

Die bei dem Eindampfen der englischen Schwefelsäure aus der Platinblase abdestillirende Säure pflegt, wie oben erwähnt (Seite 266), auch wohl für sich concentrirt und als reine oder rectificirte Säure in den Handel gebracht zu werden. Ihr Wassergehalt kann ebenfalls sehr variiren.

Wird das *Acidum sulfuricum rectificatum* durch Destillation des Rückstandes von der Bereitung der wasserfreien Schwefelsäure aus Vitriolöl gewonnen, was indess, da die wasserfreie Säure so gut wie keine Anwendung erleidet, nur sehr selten geschehen dürfte, so ist es das Hydrat HO, SO_3.

Bei der Bereitung des reinen Hydrats: HO, SO_3 sowohl als auch des gewöhnlichen *Acidum sulfuricum rectificatum* aus der englischen Schwefelsäure müssen die Verunreinigungen dieser Säure berücksichtigt werden. Die Salpetersäure, wenn sie vorkommt, geht zu Anfang bei der Rectifica-

tion wenigstens theilweis unzersetzt über, während die Untersalpetersäure zurückgehalten wird und erst später in Verbindung mit Schwefelsäure überdestillirt. Beide Verunreinigungen lassen sich, wie früher besprochen (Seite 269), leicht dadurch beseitigen, dass man etwas schwefelsaures Ammoniak oder Zucker in die Retorte giebt. Bei Anwendung des letztern ist das zuerst Uebergehende zu beseitigen, weil es schweflige Säure enthält. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt im Rückstande, und eben so die Säuren des Arsens, wenn sie vorkommen, wenigstens dann, wenn man nicht zu weit abdestillirt. Ist indess Abwesenheit jeder Spur von Arsen in der rectificirten Säure nothwendig, wie z. B. für die Benutzung zur Ausmittelung von Arsen, und ist man genöthigt, dieselbe aus einer arsenhaltigen rohen Säure darzustellen, so muss man diese, wie früher angegeben, im verdünntem Zustande mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, nach 24 Stunden gelinde erwärmen, von dem enstandenen Niederschlage abfiltriren, hierauf in einer Porzellanschale bis zum Entweichen von Säuredämpfen eindampfen und dann erst destilliren. Nicht allein das Arsen, sondern auch das Blei, die Untersalpetersäure und Salpetersäure werden auf diese Weise vollständig entfernt.

Die Destillation der concentrirten Schwefelsäure aus einem Sandbade ist wegen des hohen Siedpunktes eine schwierige Operation. Die Grösse der Retorte muss genau der Tiefe der Kapelle angemessen sein, denn ist die Sandschicht unter derselben nur ein wenig zu dick, so ist man selbst bei dem heftigsten Feuer nicht im Stande, die Säure zum Destilliren zu bringen. Da die Kapellen meistens ziemlich gross sind, so wird die Retorte in der Regel nur bei beträchtlicher Grösse hinreichend tief zu liegen kommen; grosse Menge der Säure zu destilliren, ist indess, wegen des bedeutenden Gewichts und weil grosse Retorten gewöhnlich sehr dünn im Glase sind, nicht rathsam. Wenn aber auch die Kapelle eine für kleinere Retorten passende Grösse besitzt, so macht doch noch der Umstand, dass die während der Destillation erfolgende Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd und von schwefelsaurem Eisenoxyd, — im Fall diese nicht vorher durch Verdünnung u. s. w. entfernt worden sind, — ein starkes Stossen verursacht, die Operation misslich, selbst gefährlich *). Zahlreiche Rathschläge zur Beseitigung dieses Stossens finden sich. Man soll in die Retorte Spiralen von Platindraht (Gay-Lussac) oder splittrige Stückchen von Quarz geben (Lembert) oder man soll der Säure in der Retorte $^1/_7$ bis $^1/_5$ des Gewichts wasserfreies schwefelsaures Kali oder Natron zusetzen, wo dann, wenn man $^2/_3$ bis $^3/_4$ abdestillirt, die Retorte immer wieder benutzt werden kann.

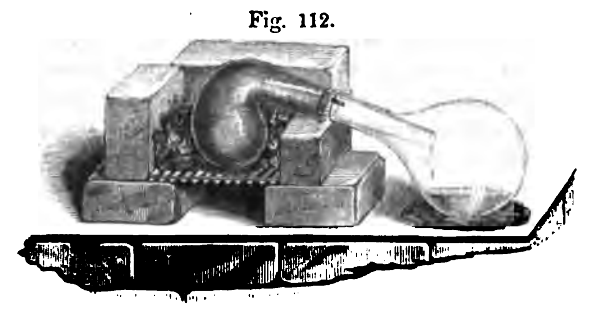
Es war Berzelius, welcher zuerst erkannte, dass die Destillation

*) Ich habe Seite 159, bei der Rectification der Salpetersäure, anzuführen vergessen, dass, wenn man nach Wittstein die Säure vor der Destillation nicht von dem Chlorsilber abgiesst, ein so heftiges Stossen bei derselben statt findet, dass schon aus diesem Grunde Niemand das Chlorsilber in der Säure lassen wird.

der Schwefelsäure, selbst bei der Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd während derselben, ohne alles Stossen erfolgt, wenn das Erhitzen der Retorte so bewerkstelligt wird, dass das Sieden nicht von dem Boden der Retorte, sondern von ihren Seitenwänden aus stattfindet und er empfahl zuerst die Destillation über freiem Feuer. Er stellte die Retorte auf einen, oben abgeschnittenen sehr stumpfen Kegel von Blech, so dass ihr Boden in dem Ausschnitte lag, also nicht von dem die Retorte umgebenden Kohlenfeuer getroffen wurde. Später hat man denselben Zweck auf manchfach abgeänderte Weise, z. B. dadurch erreicht, dass man die Retorte auf eine Blechröhre oder Thonröhre von entsprechender Weite legte, welche auf den Rost eines Windofens gestellt war und Duflos hat das Princip auch für die Destillation aus einer Kapelle angewandt, nämlich eine besondere Kapelle empfohlen, deren Boden aufruht, so dass die Seitenwände allein von dem Feuer bestrichen werden.

Das Erhitzen einer unbeschlagenen Glasretorte zwischen Kohlen, ist immer eine ängstliche Sache, die auszuführen, ich noch nie gewagt habe; mit der grössten Sicherheit lässt sich aber die Destillation aus einer beschlagenen Retorte über freiem Feuer bewerkstelligen. Fig. 112 zeigt eine für die Destillation der Schwefelsäure sehr passende Vorrichtung. Die beschlagene Retorte mit der Schwefelsäure liegt in einem, ihrer Grösse angemessenen, aus einem Roste und Ziegelsteinen construirten Feuerloche; als Unterlage für dieselbe dient ein umgekehrter Schmelztiegeldeckel von passender Grösse, welcher sie hinreichend fest liegend erhält und welcher die directe Erhitzung ihres Bodens verhindert. Der Hals der Vorlage muss so weit sein, dass der Hals der Retorte bis in den Bauch der Vorlage hineintritt, damit die überge-

Fig. 112.



henden Dämpfe nicht direct den Hals der Vorlage treffen und die übergehenden Tropfen nicht auf das Glas, sondern in die schon übergegangene Säure fallen. Um die Berührung der Vorlage mit dem heissen Retortenhalse zu verhüten, stecke man zwischen Retorte und Vorlage etwas fasrigen Asbest. Die Destillation geht bei einem verhältnissmässig sehr geringen Aufwande an Kohlen sehr rasch und ruhig vor sich und bietet nicht die mindeste Schwierigkeit oder Gefahr dar. Der Beschlag verhin-

dert die Condensation der Dämpfe in der Wölbung der Retorte und schützt diese vor der Gefahr, von einem kalten Luftzuge getroffen zu werden. Man regulirt das Feuer so, dass die Dämpfe vollständig condensirt werden, dass keine Dämpfe entweichen. Abkühlung der Vorlage durch auffliessendes Wasser ist gefährlich, da ein Wassertropfen, welcher den heissen Hals der Retorte trifft, ein Zerspringen verursachen kann *); man kann indess die Vorlage in eine Schale mit kaltem Wasser legen.

Will man die Schwefelsäure durchaus aus einem Sandbade destilliren, was aber die grösste Verschwendung von Brennmaterial ist, so muss die Retorte, wie oben angedeutet, so eingelegt werden, dass sich unter ihr eine nur sehr dünne Sandschicht befindet, und sie muss dann bis über die Wölbung mit Sand umschüttet werden. Hat man die Destillation durch lebhaftes, aber, wenn das Sieden bald eintreten will, vorsichtiges Heizen in den Gang gebracht, so unterhalte man das Feuer so, dass das Sieden nie unterbrochen wird. Kommt die Säure aus dem Sieden, so setzt sich das schwefelsaure Bleioxyd am Boden fest und die Destillation ist dann schwierig und meistens nur mit heftigem Stossen, in Folge dessen Ueberspritzen stattfinden kann, wieder in den Gang zu bringen.

Das Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3 ist eine farblose und geruchlose, dickflüssige Flüssigkeit von 1,8426 specif. Gew. bei 15° C., welche an der Luft nicht raucht. Es siedet nach Dalton bei 326° C., nach Jacquelain bei 310° C. und erstarrt bei 0° C. in offenen Gefässen und wenn man umrührt, während es in zugeschmolzenen Glasröhren noch nicht bei — 40° zum Erstarren gebracht werden kann (Jacquelain, Journal für prakt. Chemie Bd. 51, Seite 464). Das gewöhnliche *Acidum sulphuricum rectificatum* hat meist ein specif. Gew. von 1,82 bis 1,83 und einen der geringern Concentration entsprechend niedern Siedepunkt.

Die Prüfung der rectificirten Schwefelsäure der Officinen ergiebt sich im Allgemeinen aus dem, was S. 267 u. f. über die Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure mitgetheilt worden ist. Sie muss farblos sein, das verlangte specif. Gewicht besitzen, auf einem Platinschälchen ohne Rückstand verdampfen, beim Verdünnen mit Wasser keinen weissen Niederschlag geben (schwefelsaures Bleioxyd), durch Eisenvitriol nicht dun-

---

*) Destillationen über freiem Feuer aus beschlagenen Glasretorten werden viel weniger häufig ausgeführt, als sie es verdienen. Alles kommt dabei darauf an, dass der Beschlag gut hafte. Ich lasse, wie schon Seite 188 erwähnt, zu den ersten Anstrichen einen Lehmbrei nehmen, welcher ein wenig kohlensaures Natron enthält; ich lasse nämlich dem Wasser zum Anrühren des Lehms etwas kohlensaures Natron zusetzen. Das kohlensaure Natron kittet in hoher Temperatur die Theilchen des Beschlags und befestigt diese an dem Glase; Borax wird dieselben Dienste thun. Der Beschlag, welcher nur ein paar Linien dick zu sein braucht, umhüllt nicht allein den Bauch der Retorte, sondern auch, besonders in unserem speciellen Falle, einen Theil des Halses, nämlich den Theil, welcher von den heissen Gasen des Feuers getroffen werden kann.

kel gefärbt werden und beim Erhitzen mit einem Tropfen Indigolösung darf die blaue Farbe nicht in eine gelbe oder grünliche übergehen (Salpetersäure, Untersalpetersäure). Bei der Verdünnung mit Wasser darf sich kein Geruch nach salpetrigen Dämpfen zeigen und die verdünnte Säure darf Jodkalium-Kleister nicht blau färben (Untersalpetersäure). Die verdünnte Säure darf ferner nicht gefällt werden durch Silbersolution (Chloride, Salzsäure), nicht beim Uebersättigen mit Ammoniak (Eisenoxyd, Thonerde), auch nicht auf Zusatz von oxalsaurem Kali (Kalk). In der Säure, welche frei ist von Salpetersäure und Untersalpetersäure, kann schweflige Säure vorkommen; sie giebt dann mit reinem Zink ein Wasserstoffgas, welches Schwefelwasserstoff enthält, und Schwefelwasserstoff bringt in derselben einen weissen Niederschlag von Schwefel hervor (andere Erkennungsmittel der schwefligen Säure siehe Seite 243). Aus arsenhaltiger Säure fällt Schwefelwasserstoff, nach Verdünnung derselben, nach längerer Zeit und nach dem Erwärmen, gelbes Schwefelarsen, und eine solche liefert mit reinem Zink ein arsenwasserstoffhaltiges Wassertoffgas, welches angezündet, auf Porzellan schwarze Arsenflecke erzeugt (S. 269). Vor der Prüfung auf Arsen muss man sich indess überzeugt haben, dass nicht Salpetersäure, Untersalpetersäure oder schweflige Säure vorkommen, und sollte dies der Fall sein, so muss man diese Verunreinigungen vorher beseitigen, durch Erhitzen der Säure für sich (schweflige Säure) oder mit Zucker (Salpetersäure, Untersalpetersäure; siehe auch Seite 269).

Die Schwefelsäure kann sich noch mit mehr als 1 Aeq. Wasser chemisch verbinden; davon rührt die Wärmeentwickelung her, welche beim Vermischen des Hydrats HO, SO_3 und der englischen Schwefelsäure mit Wasser stattfindet. Das Hydrat: 2HO, SO_3 oder HO, SO_3 + HO, (Aequivalent 58; in 100: Schwefelsäure 69, Wasser 31 oder Hydrat: HO, SO_3 84,5, Wasser 15,5) hat nach Jacquelain bei 15°C. das specif. Gewicht 1,785 und wird, ausser durch Vermischen des Hydrats HO, SO_3 mit Wasser, in dem angegebenen Verhältnisse, auch erhalten, wenn man verdünntere Schwefelsäure bei einer Temperatur verdampft, die 200° C. nicht übersteigt (Graham). Es erstarrt schon bei + 8° C. zu einer krystallinischen Masse und scheidet sich aus der englischen Schwefelsäure des Handels und der rectificirten Schwefelsäure, welche etwas mehr als 1 Aequivalent Wasser enthält, einige Grade unterhalb des Gefrierpunktes des Wassers in grossen, regelmässigen Krystallen aus, weiche gerade rhombische Prismen sind. Das Hydrat: HO, SO_3, bildet dann die Mutterlauge, und begünstigt so das Entstehen ausgebildeter Krystalle. (Wackenroder, Archiv für Pharmacie Bd. 58, Seite 23). Hayes schlägt vor, die Leichtkrystallisirbarkeit des Hydrats zur Darstellung einer reinen Schwefelsäure zu benutzen (Pharmaceut. Centralblatt 1848, Seite 796). Der Siedpunkt desselben liegt bei 224° C., aber es verdampft nicht unverändert.

Das Hydrat: 3HO, SO_3 oder HO, SO_3 + 2HO, 73,1 Proc. des

Hydrats: HO, SO_3 enthaltend, hat nach Jacquelain das specif. Gew. 1,666, es wird, ausser durch directe Mischung, durch Verdampfen einer verdünnten Säure im luftleeren Raume bei einer Temperatur von 100° C. erhalten. Es siedet bei ungefähr 170° C.

Ausserdem pflegen noch die Hydrate: $HO, SO_3 + 3HO$ (specif. Gew.: 1,568), $HO, SO_3 + 4HO$ (specif. Gew.: 1,490), $HO, SO_3 + 5HO$ (specif. Gewicht: 1,431) angenommen zu werden, und Jacquelain giebt an, ein Hydrat von der Formel $4SO_3 + 3HO$ in bei + 26° C. schmelzenden Krystallen erhalten zu haben (Jacquelain, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 51, Seite 461 u. f., eine ausführliche, die früheren Angaben über die Hydrate der Schwefelsäure berichtigende Arbeit).

Die wichtigeren Hydrate der Schwefelsäure sind hiernach die folgenden:

Hydrat in dem rauchenden Vitriolöle (Subhydrat) $HO, 2SO_3$
Krystallisirt bei 0° aus dem Vitriolöle, wird beim Erhitzen zerlegt in SO_3 und HO, SO_3.

Schwefelsäure von 1,842 specif. Gewicht (Hydrat) HO, SO_3
Erstarrt bei 0° C., siedet bei 326° C. (Dalton), verdampft unverändert.

Schwefelsäure von 1,830 specif. Gew. (Sesquihydrat) $3HO, 2SO_3$?
Die englische Schwefelsäure kann als solches betrachtet werden (Seite 267).

Schwefelsäure von 1,785 specif. Gew. (Dihydrat) $HO, SO_3 + HO$
Erstarrt bei + 8, siedet bei 224° C., verdampft nicht unverändert.

Alle Hydrate, welche mehr als 2 Aequivalente Wasser enthalten, erstarren noch nicht bei — 20° C.

Die neueste Tabelle über das specif. Gewicht der Gemische aus Schwefelsäurehydrat und Wasser verdanken wir Bineau (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, S. 98). Durch dieselbe wird die ältere Tabelle von Ure berichtigt (siehe über diese Langsberg, Pogg. Ann. Bd. 60. S. 56).

Tabelle über das specif. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat, von Bineau: Temperatur 15° C.

Säurehydrat.	specif. Gew.	wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	specif. Gew.	wasserfreie Säure
100	1,8426	81,63	50	1,398	40,81
99	1,842	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,840	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75,91	43	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,30
80	1,734	65,30	30	1,223	25,49
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,639	58,77	22	1,159	17,95
71	1,637	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
54	1,438	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

Die Tabelle ist von Bineau für 0° C. mitgetheilt; und nach den folgenden Angaben auf die Temperatur von 15° C. ausgerechnet:

Specif. Gew. der Säure bei 0°.	Abnahme des specif. Gew. beim Erwärmen um 10° C.
1,04	
1,07	0,002
1.10	0,003
1,15	0 004
1,20	0,005
1,30	0,006
1,45	0,007
1,70	0,008
1,85	0,009
	0,0096.

Man ersieht aus der Tabelle, dass bei einer sehr concentrirten Säure eine bedeutende Verschiedenheit des Gehalts von keiner sehr bedeutenden Verschiedenheit des specifischen Gewichts begleitet ist. Bei weitem bedeutender wird, für gleiche Unterschiede im Gehalte, der Siedpunkt der Säure verändert, wie es die folgende Tabelle von Dalton lehrt.

Tabelle über den Siedpunkt der Schwefelsäure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Spec. Gew.	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Siedpunkt.	Spec. Gew.	Siedpunkt.
1,850	326° C.	1,810	245° C.	1,699	190° C.
1,849	318	1,801	240	1,684	186
1,848	310	1,791	230	1,670	182
1,847	301	1,780	224	1,650	177
1,845	293	1,766	217	1,520	143
1.842	284	1,757	212	1,408	127
1,838	277	1,744	204	1,300	116
1,833	268	1,730	198	1,200	107
1,827	260	1,715	194	1,100	103
1,819	253				

Die Tabelle bedarf indess in Bezug auf das specifische Gewicht einer Revision, da nach allen anderen Versuchen das Hydrat HO, SO_3 nicht das specif. Gewicht 1,85 besitzt.

Wegen der bedeutenden Erhitzung, welche bei dem Vermischen der concentrirter Schwefelsäure, des Vitriolöls, der englischen Schwefelsäure und der retificirten Schwefelsäure mit Wasser in Folge der Bildung von Hydraten stattfindet, und welche, durch plötzliche Dampfbildung, bewirken kann, dass die Flüssigkeit umhergeschleudert wird, muss man die Säure unter Anwendung einiger Vorsichtsmaassregeln mit dem Wasser vermischen. Niemals darf man das Wasser zu der Säure giessen, immer ist

die Säure in einem dünnen Strahle oder in getheilten Portionen in das durch Umrühren bewegte Wasser zu geben, wenn man in Gefässen aus Glas oder Porzellan arbeitet. Bei Anwendung bleierner oder gusseiserner Gefässe, welche die Wärme schnell ableiten und welche zur Abkühlung in kaltes Wasser gestellt werden können, giesst man zuerst die Säure in dieselbe und dann das Wasser vorsichtig so darüber, dass es eine gesonderte Schicht bildet; hierauf bewerkstelligt man die Mengung durch Umrühren.

Ueber die Wärmemengen, welche bei der Entstehung der verschiedenen Hydrate auftreten, sind von Hess (Pogg. Annal. Bd. 50, S. 391, Bd. 56, S. 463) und von Graham (Journal für prakt. Chem. Bd. 30, S. 152) Versuche angestellt worden (siehe im ersten Bande).

Bringt man die concentrirte Säure mit Eis oder Schnee zusammen, so veranlasst das Vereinigungsstreben zum Wasser sehr rasches Schmelzen des Eises oder Schnees, und indem die dazu erforderliche Wärme dem Gemische selbst entnommen wird, entsteht Kälte. Aber die chemische Vereinigung der Säure mit dem Wasser ist von Wärmeentwickelung begleitet, und es zeigt sich daher Erniedrigung oder Erhöhung der Temperatur je nachdem die eine oder andere Wirkung überwiegt. Mischt man rasch 1 Thl. Säure mit 4 Thln. zerstossenem Eis, so sinkt das Thermometer auf — 20° C., nimmt man aber 4 Thle. Säure und 1 Thl. Eis, so erhebt sich die Temperatur bis an 100° C. (Regnault.)

Die Neigung der concentrirten Schwefelsäure, sich mit mehr Wasser zu verbinden, ist so gross, dass sie aus der Atmosphäre begierig Wasserdampf aufnimmt und so in verdünntere Säure verwandelt wird. Sie ist deshalb in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Man benutzt die Neigung der englischen Schwefelsäure, Wasserdunst zu absorbiren, um Substanzen im luftleeren Raume, unter der Glocke der Luftpumpe, neben ihr zu entwässern und um Gase zu trocknen, indem man dieselben durch Röhren leitet, welche Stücken Glas oder Bimsstein enthalten, die damit benetzt sind. Rauchendes Vitriolöl ist für diese Zwecke nicht anwendbar, da aus demselben wasserfreie Schwefelsäure abdunstet.

Die grosse Anziehung zum Wasser erklärt im Allgemeinen auch die Wirkung, welche die concentrirte Schwefelsäure auf organische Körper ausübt. Wenn man auch annehmen kann, dass mehrere organische Körper in der Kälte zunächst sich unverändert darin auflösen, weil sie beim Verdünnen derselben mit Wasser und beim Sättigen derselben mit einer Base unverändert wieder abgeschieden werden, so erfolgt doch bei längerer Einwirkung und beim Erwärmen meistentheils die Bildung von Wasser, entweder auf Kosten des Wasserstoffs und Sauerstoffs der organischen Körper, oder des Wasserstoffs der organischen Körper und des Sauerstoffs von einem Theile der Säure selbst, und es tritt Schwärzung ein, wegen Abscheidung von Kohle oder eines kohlenstoffreichen Körpers. Dabei vereinigt sich häufig der durch Wasserbildung entstandene neue Körper mit der Säure, ohne dieselbe zu sättigen und so entstehen Verbin-

dungen aus Schwefelsäure (oder Unterschwefelsäure) mit organischen Körpern, in denen die letzteren nicht als Base, sondern als Paarling fungiren, es bilden sich gepaarte Schwefelsäuren. So löst sich der bekannte Farbstoff Indigo, wenn er mit concentrirter Schwefelsäure verrieben wird, zu einer prächtig blauen Flüssigkeit, welche Indigschwefelsäure enthält.

Die Schwefelsäure ist eine mächtige Säure, indem sie unter günstigen Umständen alle anderen Säuren aus deren Verbindungen trennt. Diese Wirkung ist in zweierlei Ursachen begründet, nämlich in ihrem kräftigen Vereinigungsstreben zu den Basen und in der Höhe ihres Siedepunktes. Besonders die letzte Ursache befähigt sie, die flüchtigern Säuren, die Säuren mit niedrigeren Siedepunkten auszutreiben, während sie umgekehrt von den weniger flüchtigen Säuren, wie der Phosphorsäure und der Borsäure, in höherer Temperatur in ihren Salzen deplacirt wird. Ihr Geschmack ist höchst sauer und sie röthet Lackmus selbst in sehr verdünntem Zustande. Auf die Metalle wirkt sie in zweierlei Weise; sie löst einige derselben, z. B. Kupfer, Quecksilber, unter Entwickelung von schwefliger Säure auf (Seite 235); andere, z. B. Eisen und Zink, unter Entwickelung von Wasserstoffgas (Seite 44). Im ersteren Falle wird das Metall durch den Sauerstoff der Säure selbst oxydirt, in dem anderen Falle durch den Sauerstoff des Wassers, welches mit der Säure verbunden ist. In jenem Falle wirkt concentrirte Säure am besten, in diesem Falle ist eine beträchtlich verdünnte Säure vorzuziehen.

Die Schwefelsäure ist einer der am häufigsten gebrauchten Körper, weil sie den Schlüssel zur Darstellung der meisten anderen Säuren abgiebt, die sie, wie eben erwähnt, in Folge ihrer stärkeren Verwandtschaft oder geringeren Flüchtigkeit aus den Verbindungen abscheidet, und weil sie wegen ihrer Wohlfeilheit, bei den manchfaltigen und wichtigen Anwendungen, welche die Säuren überhaupt erleiden, den anderen Säuren, wo es angeht, vorgezogen wird. Auch trägt zur häufigen Benutzung derselben bei, dass sie so leicht und vollständig wieder aus Flüssigkeiten durch Baryt, Kalk oder Bleioxyd entfernt werden kann. Sie dient namentlich zur Abscheidung der Salpetersäure aus salpetersaurem Kali oder Natron; der Salzsäure und des Chlors aus Kochsalz; der Essigsäure aus Essigsäure-Salzen; der Phosphorsäure und Weinsäure; zur Bereitung des schwefelsauren Natrons, aus Kochsalz, um kohlensaures Natron darzustellen; zur Darstellung von Zucker aus Stärkemehl. In der Färbekunst wird sie, besonders das rauchende Vitriolöl, zum Auflösen des Indigos verwendet.

Die Benutzung zur Entwickelung von Wasserstoffgas in den Döbereiner'schen Zündmaschinen und zum Entzünden der Zündhölzchen, welche früher von Bedeutung war, ist jetzt kaum nennenswerth, da so wohl jene Maschinen als auch diese Hölzchen ziemlich allgemein durch die Reibzündhölzchen verdrängt sind.

Die Schwefelsäure-Salze bilden eine äusserst wichtige Classe von

Salzen. In den neutralen Salzen enthält die Säure dreimal so viel Sauerstoff als die Base. Die Mehrzahl der neutralen Salze und die sauren Salze sind auflöslich in Wasser; unlöslich oder doch fast unlöslich sind schwefelsaurer Baryt (ganz unlöslich), schwefelsaurer Strontian und schwefelsaures Bleioxyd (fast unlöslich); schwefelsaurer Kalk ist sehr schwer löslich. Man bedient sich deshalb des Baryts, des Kalks oder Bleioxyds um Schwefelsäure aus einer Flüssigkeit fortzuschaffen und der Schwefelsäure, um diese Basen zu entfernen. Die basischen Schwefelsäure-Salze sind unlöslich.

Die Salze der starken Basen, so der Alkalien und alkalischen Erden, ertragen die höchste Temperatur ohne zersetzt zu werden; mit Kohle geschmolzen oder geglüht, werden sie zu Schwefelmetallen (Sulfureten), indem die Kohle mit dem Sauerstoff, sowohl der Basen, als der Säure, Kohlenoxyd bildet (z. B. NaO, SO_3 und 4C geben NaS und 4CO). Die Salze der schwächeren Basen erleiden in hoher Temperatur Zersetzung; es entweicht daraus entweder die Schwefelsäure oder es treten schweflige Säure und Sauerstoff auf, indem die Schwefelsäure in der hohen Temperatur selbst zersetzt wird. Oxyde, oder wenn diese für sich reducirbar sind, Metalle bleiben zurück. Mit Kohle geglüht, geben diese Salze theils Schwefelmetalle, theils Oxyde, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Die Salze des Zinkoxyds, der Magnesia und anderer Glieder der Magnesiagruppe entsprechen genau den Hydraten der Säure. So bleibt von den 7 Aeq. Wasser, welche die krystallisirte schwefelsaure Magnesia enthält, nach dem Erhitzen bei 100° C., 1 Aeq. zurück und das Salz gleicht dann dem Schwefelsäurehydrate von 1,780 specif. Gewicht; die Formeln beider Verbindungen sind:

$$MgO, SO_3 + HO$$
$$HO, SO_3 + HO.$$

In beiden Verbindungen kann das Aeq. Wasser durch schwefelsaures Kali ersetzt werden (Constitutionswasser, salinisches Wasser, Seite 73), womit das schwefelsaure Wasser (das Hydrat) zweifach schwefelsaures Kali und die schwefelsaure Magnesia schwefelsaure Kali-Magnesia bildet, deren Formeln einander entsprechen:

$$HO\ SO_3 + KaO, SO_3$$
$$MgO, SO_3 + KaO, SO_3.$$

Die Schwefelsäure, sowohl die freie, als auch die an Basen gebundene wird leicht durch eine Auflösung eines Barytsalzes (man nimmt gewöhnlich Chlorbarium) erkannt, welche einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervorbringt, der sich weder auf Zusatz von Salzsäure noch Salpetersäure löst. Nur die Selensäure verhält sich auf gleiche Weise und könnte deshalb mit ihr verwechselt werden, aber diese Säure kommt in der Natur nicht vor, und man kann bei einer Untersuchung immer wissen, wenn die Möglichkeit zu ihrer Entstehung aus Selenverbindungen da ist. Ausserdem löst sich der selensaure Baryt beim

Kochen mit Salzsäure auf, während der schwefelsaure Baryt auch in siedender Salzsäure unlöslich ist (siehe übrigens Selen).

Da der Schwefel aller Schwefelverbindungen in Schwefelsäure umgewandelt wird, wenn man dieselben mit concentrirter Salpetersäure oder mit Chlor, bei Gegenwart von Wasser behandelt, oder mit Salpeter schmilzt, so lässt sich mit Hülfe von Barytsalzen der Schwefel in den Schwefelverbindungen überhaupt erkennen.

Alle Schwefelsäure-Salze geben, wenn man sie, mit kohlensaurem Natron gemengt, auf der Kohle vor dem Löthrohre schmilzt, Schwefelnatrium (Natriumsulfuret), welches einen braunen oder schwarzen Flecken von Schwefelsiber erzeugt, wenn man es auf Silberblech oder auf eine Silbermünze in einen Tropfen Wasser bringt, welches ferner in einer Lösung von Nitroprussidnatrium eine prächtige Purpurfärbung hervorruft, und welches endlich mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure übergossen, Schwefelwasserstoffgas giebt, das leicht durch den Geruch zu erkennen ist. Da auch andere Schwefelverbindungen, nicht allein die Schwefelsäure-Salze, wenn man sie mit kohlensaurem Natron auf Kohle schmelzen kann, die Bildung von Schwefelnatrium veranlassen, so kann man auch auf diese Weise den Schwefel in jeder Verbindung mit Leichtigkeit erkennen, namentlich auch in den Schwefelmetallen und in den organischen Verbindungen, so in den Haaren, dem Eiweiss u. s. w.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure geschieht fast immer durch Fällung mit einem Barytsalze. 100 schwefelsaurer Baryt zeigen 34,3 Schwefelsäure an. Wird die Fällung kalt ausgeführt, so tritt der schwefelsaure Baryt so höchst fein zertheilt auf, dass er schwierig auf dem Filter zu sammeln ist, weil er leicht durch die Poren des Papiers hindurch geht. Aus heissen und sauren Flüssigkeiten scheidet sich der Niederschlag grobkörniger aus; man fällt daher aus möglichst heissen und aus (mit Salzsäure) angesäuerten Flüssigkeiten. Der Niederschlag muss anhaltend mit heissem Wasser ausgesüsst werden, da er fast immer etwas von dem zur Fällung angewandten Barytsalze hartnäckig zurück hält, oder man muss ihn nach dem Glühen nochmals mit Salzsäure ausziehen und mit Wasser auswaschen.

In der wässrigen Schwefelsäure lässt sich der Gehalt an Schwefelsäure, auf welchen sich die Tabellen über den Gehalt der Schwefelsäure bei verschiedenem specifischem Gewicht basiren (Seite 279), ausser durch Fällen der Säure als schwefelsaurer Baryt, auch noch auf andere Weise, z. B. dadurch erforschen, dass man die Menge von kohlensaurem Natron ermittelt, welche zur genauen Neutralisation einer gewogenen Menge der Säure erforderlich ist. Auf diese Weise verfuhr Bineau bei der Feststellung der Seite 279 mitgetheilten Tabelle, indem er annahm, dass 52 kohlensaures Natron 49 Schwefelsäurehydrat = 40 wasserfreie Schwefelsäure neutralisiren (Journ. für prakt. Chemie Bd. 46 Seite 99). Man kann auch für denselben Zweck eine gewogene Menge reines Bleioxyd mit einer gewogenen, zur vollständigen Umwandlung der Base in

Schwefelsäuresalz unzureichenden Menge der wässerigen Säure übergiessen, die Masse zur Trockne eindampfen und den Rückstand wägen. Zieht man von dem Gewichte des Rückstandes die angewandte Menge des Bleioxyds ab, so ergiebt sich als Rest die Menge der Schwefelsäure (wasserfreie), welche in der angewandten Menge wässeriger Säure enthalten war. Es ist dies dasselbe Verfahren, welches zur Ermittlung des Säuregehalts der wässerigen Salpetersäure dient (Seite 150). Angenommen, man habe zu 25 Grm. der Schwefelsäure von 1,8426 specif. Gewicht, der Säure von constantem Siedpunkt, nach der Verdünnung mit Wasser, welche die Einwirkung erleichtert, 50 Grm. Bleioxyd gegeben, die Masse eingedampft, den Rückstand völlig ausgetrocknet und gewogen und dessen Gewicht habe 70,41 Grm. betragen, so sind in den 25 Grm. der Schwefelsäure 20,41 Grm. (70,41 — 50) wasserfreie Säure, also 4,59 Grm. Wasser enthalten, in 100 daher 81,64 wasserfreie Säure und 18,36 Wasser. Die Schwefelsäure bildet mit dem Bleioxyde ein wasserfreies Salz, wird daher wässerige Schwefelsäure über Bleioxyd eingedampft, so geht das Wasser weg. Zieht man daher von der Summe des Gewichts der angewandten Säure und des Bleioxyd, das Gewicht des Rückstandes ab, so ergiebt die Differenz die Menge des Wassers; in unserem Falle 75 — 70,41 = 4,59 Wasser.

Das Aequivalent der Schwefelsäure kann aus der Zusammensetzung des schwefelsauren Bleioxyds berechnet werden und diese lässt sich leicht ermitteln. Man übergiesst eine gewogene Menge Bleioxyd mit mehr Schwefelsäure, als zur Umwandlung in schwefelsaures Bleioxyd erforderlich ist und dampft zur Trockne ein. Der Gewichtsüberschuss ergiebt die Menge von Schwefelsäure, welche hinreichte, um mit dem Bleioxyd schwefelsaures Bleioxyd zu bilden. Angenommen man habe 10 Grm. Bleioxyd angewandt und 13,585 Grm. schwefelsaures Bleioxyd erhalten, so ergiebt sich, dass sich 10 Grm. Bleioxyd mit 3,585 Grm. Schwefelsäure verbinden. Das Aeq. des Bleioxyds ist zu 111,6 gefunden worden (H = 1); mit dieser Gewichtsmenge, mit 1 Aeq., verbinden sich nach dem Resultate des Versuches 40 Schwefelsäure (10 : 3,585 = 111,6 : 40), welche 1 Aeq. Schwefelsäure repräsentiren, da man allen Grund hat, in dem schwefelsauren Bleioxyd auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. Säure anzunehmen. — Auch aus der, mit grosser Genauigkeit und Leichtigkeit zu ermittelnden Zusammensetzung des schwefelsauren Silberoxyds lässt sich das Aequivalent der Schwefelsäure finden. Das schwefelsaure Silberoxyd hinterlässt, wenn es geglüht wird, metallisches Silber, aus welchem man die Menge des Silberoxyds berechnen kann; was dann am Gewicht des angewandten Salzes fehlt, ist Schwefelsäure. Struve erhielt bei einem Versuche aus 8,6465 Grm. schwefelsaurem Silberoxyd 5,9858 Grm. metallisches Silber; diese entsprechen 6,4291 Grm. Silberoxyd (108 : 116 = 5,9858 : x), es bleiben also für Schwefelsäure 2,2174 Grm. (8,6465 — 6,4291). Auf 1 Aeq. Silberoxyd (116) kommen hiernach 40 Schwefelsäure, welche 1 Aeq. Schwefelsäure ausmachen (6,4291 : 2,2174 = 116 : x).

Das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff in der Schwefelsäure, die quantitative Zusammensetzung der wasserfreien Schwefelsäure, lässt sich auf folgende Weise erkennen. Man wägt 5 Grm. Schwefel ab und verwandelt diese in einem kleinen Glaskolben durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure in Schwefelsäure. Nachdem die Umwandlung erfolgt, das heisst der Schwefel vollständig verschwunden ist, erhitzt man die Lösung bis zur gänzlichen Verflüchtigung der überschüssigen Salpetersäure, wonach ein reine, verdünnte Schwefelsäure zurückbleibt. In dieser bestimmt man die Menge der Schwefelsäure mittelst Bleioxyd, wie es oben angegeben; man giebt in dieselbe 50 Grm. Bleioxyd, dampft zur Trockene und wägt den Rückstand. Angenommen das Gewicht des Rückstandes betrage 62,5 Grm., so erhält man, indem man das Gewicht des angewandten Bleioxyds, 50 Grm. abzieht, für Schwefelsäure 12,5 Grm., welche aus 5 Grm. Schwefel entstanden sind. 12,5 Grm. Schwefelsäure bestehen also aus 5 Grm. Schwefel und 7,5 Grm. Sauerstoff. Das Aequivalent der Schwefelsäure ist oben zu 40 gefunden worden; in dieser Gewichtsmenge sind nun, nach unserem Versuche, enthalten 16 Schwefel und 24 Sauerstoff ($12{,}5 : 5 = 40 : x$ oder $12{,}5 : 7{,}5 = 40 : x$), was, wie ein Blick zeigt, 1 Aeq. Schwefel auf 3 Aeq. Sauerstoff ausmacht $\left(\frac{16}{16} = 1 \text{ Schwefel } \frac{24}{8} = 3 \text{ Sauerstoff}\right)$. Da bei dem Verkochen der Salpetersäure aus der entstandenen Schwefelsäure stets von der letzten Säure etwas mit entweicht, so kann der Versuch in Wirklichkeit nie ein sehr genaues Resultat geben, aber immer wird sich doch aus dem Resultate das Verhältniss der Aequivalente erkennen lassen. Angenommen man habe nicht 62,5 Grm., sondern nur 62 Grm. Rückstand erhalten, so würde man schliessen, dass aus 5 Grm. Schwefel nur 12 Grm. Schwefelsäure entstanden seien, und 40 Schwefelsäure (1 Aeq.) würden hiernach 16,66 Schwefel und 23,34 Sauerstoff enthalten. Ohngeachtet dieses bedeutenden Fehlers in der Bestimmung der Menge der Schwefelsäure, welche aus einer gewissen Menge Schwefel gebildet wird, ergiebt sich doch aus dem Resultate kein anderes Verhältniss der Aequivalente Schwefel oder Sauerstoff in der Säure, als das von 1 : 3.

Auch durch Umwandlung des Schwefelbleis ($Pb\,S$) in schwefelsaures Bleioxyd (PbO, SO_3), lässt sich die Zusammensetzung der Schwefelsäure ermitteln. Man übergiesst 10 Grm. völlig reinen krystallisirten Bleiglanzes, welcher Schwefelblei ist, im höchst fein gepulverten Zustande, in einem kleinen Kolben mit concentrirter Salpetersäure und digerirt, bis er vollständig in weisses schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt ist. Man verdampft dann die überschüssige Salpetersäure, trocknet und wägt das schwefelsaure Bleioxyd. Angenommen das Gewicht betrage 12,676 Grm., so ergiebt sich, dass das Blei und der Schwefel der 10 Grm. Schwefelblei 2,676 Grm. Sauerstoff aufgenommen haben. 10 Grm. Schwefelblei bestehen aus 8,66 Grm. Blei und 1,34 Grm. Schwefel; die 8,66 Grm.

Blei bedürfen, um in Bleioxyd umgewandelt zu werden; 0,6686 Grm. Sauerstoff, zieht man diese von 2,676 Grm., der ganzen aufgenommenen Menge ab, so bleiben 2,0074 Grm. Sauerstoff, welche von den 1,34 Grm. Schwefel aufgenommen sind. Die Schwefelsäure enthält hiernach auf 1,34 Schwefel 2,0074 Sauerstoff und 40 Schwefelsäure (1 Aeq.) bestehen aus 16,01 Schwefel und 23,99 Sauerstoff, das ist aus 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff.

Anhang zur Schwefelsäure.

Verbindungen der Schwefelsäure mit Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Als H. Rose in einem Kolben, dessen Wandung mit einer sehr dünnen Schicht wasserfreier Schwefelsäure überzogen war, und aus welchem die atmosphärische Luft durch ein sauerstofffreies Gas, also durch Kohlensäuregas oder Stickstoffgas ausgetrieben worden war, getrocknetes Stickstoffoxydgas bis zur Sättigung eintreten liess, resultirte eine harte amorphe Verbindung, die nach dem Schmelzen beim Erkalten krystallisirte und ohne Zersetzung zu erleiden, sublimirt werden konnte. Die Analyse ergab 71,6 Proc. Schwefelsäure in derselben und, unter der Voraussetzung, dass sie aus Schwefelsäure und Stickstoffoxyd besteht, berechnet sich daraus die Formel NO_2, 2 SO_3, welche 72,7 Proc. Schwefelsäure fordert. Die geringste Menge derselben färbt Eisenvitriollösung braun. Mit Weingeist giebt sie Salpeteräther, was es zweifelhaft erscheinen lässt, dass sie Stickstoffoxyd enthält (Pogg. Annal. Bd. 47 Seite 605).

Lässt man in einem Ballon Untersalpetersäuredampf und Schwefligsäuregas zusammentreten, so entsteht, wenn die Gase feucht sind oder wenn ein wenig Wasser zugegeben wird, eine krystallinische Verbindung, welche die Wandung des Ballons, wie Eisblumen die Fensterscheiben überzieht. Stickstoffoxydgas und Luft oder Sauerstoffgas, anstatt der Untersalpetersäure, geben natürlich dasselbe Resultat (Seite 253).

Leitet man gewaschenes und getrocknetes Stickstoffoxydgas durch Schwefelsäurehydrat, welches sich in einer damit ganz gefüllten Flasche oder in einer Flasche befindet, aus welcher die Luft durch Kohlensäuregas verdrängt worden ist, so wird von dem Gase nichts absorbirt, so entsteht die eben erwähnte krystallinische Verbindung nicht (Koene, Pogg. Annal. Bd. 63 Seite 455; Otto). Ist aber die Säure in einer nicht völlig gefüllten, lufthaltigen Flasche enthalten, ist also die Bildung von rothem Untersalpetersäuredampf möglich, so entsteht die Bildung augenblicklich da, wo die Schwefelsäure die Glaswand benetzt hat. Wird die über der Säure stehende Luft durch einen raschen Strom Stickstoffoxydgas verdrängt, so nimmt die Säure nachher auch beim Schütteln nichts von dem Gase auf (Otto). Eben so wenig findet Absorption statt,

wenn man zu reinem, über Quecksilber befindlichen Stickstoffoxydgase, concentrirte Schwefelsäure bringt, aber sie erfolgt sogleich, das heisst es entsteht sogleich die krystallinische Verbindung oder eine Auflösung derselben in Schwefelsäure, wenn man dann Sauerstoffgas hinzutreten lässt (Gay-Lussac, Mosander, Barreswill; Berzelius Jahresbericht Bd. 25 Seite 55).

Lässt man Untersalpetersäuredampf, z. B. durch Einleiten von Schwefligsäuregas in concentrirte Salpetersäure erhalten (Seite 249 Anmerkung), in concentrirte Schwefelsäure treten, so wird dasselbe sehr begierig aufgenommen, und es entsteht die krystallisirte Verbindung in grosser Menge (Gay-Lussac, Gaultier de Claubry, Otto).

Während, wie gesagt, Stickstoffoxydgas von reiner Schwefelsäure nicht absorbirt wird, wird dasselbe in reichlicher Menge aufgenommen, wenn die Schwefelsäure Salpetersäure enthält (Otto), und eben so erfolgt die Bildung der in Rede stehenden Verbindung, wenn man Schwefligsäuregas in rothe rauchende Salpetersäure oder in Salpetersäurehydrat leitet (Gaultier de Claubry, Persoz) oder beim Vermischen von rother rauchender Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat (Bussy).

Man erkennt, dass die fragliche krystallisirte Verbindung immer entsteht, wenn Untersalpetersäure (salpetrige Dämpfe) und Schwefelsäurehydrat zusammentreffen, also auch wenn Untersalpetersäure und schweflige Säure zusammentreffen, unter Umständen, unter denen Schwefelsäurehydrat entstehen kann, oder wenn Schwefelsäurehydrat und Stickstoffoxyd zusammenkommen unter Umständen, wo sich Untersalpetersäure (salpetrige Dämpfe) bilden können und endlich, wenn schweflige Säure und Stickstoffoxyd zusammentreffen unter Umständen, unter denen sich Schwefelsäurehydrat und Untersalpetersäure (salpetrige Dämpfe) bilden können.

Es waren Clement und Desormes, welche zuerst die Bildung dieser krystallinischen Verbindung bei dem Processe der Fabrikation der englischen Schwefelsäure beobachteten, also beim Zusammentreffen von Schwefligsäuregas, Stickstoffoxydgas und Luft (oder Sauerstoffgas) und etwas Wasser (Annales de Chimie Bd. 59 Seite 335; Gehlen's Journal 1807 Bd. 4 Seite 457), und sie ist seit jener Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden, namentlich von Henry, (Pogg. Annal. Bd. 7 Seite 135), Bussy (Pogg. Annal. Bd. 20 Seite 174), Gaultier de Claubry (Pogg. Annal. Bd. 10 Seite 467), Thomson Journal de Pharmacie Bd. 22 Seite 655), de la Provostaye (Journal für prakt. Chemie Bd. 21 Seite 401), Adolph Rose (Pogg. Annal. Bd. 50 Seite 161; Journal für prakt. Chemie Bd. 20 Seite 485). Kuhlmann (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 39 Seite 319), und Anderen. Man glaubte zu einer Zeit, dass die Entstehung dieser Verbindung wesentlich sei bei dem Processe der Schwefelsäurefabrikation und daher schreibt sich, die auch wohl noch jetzt übliche Benennung: krystallisirte Verbindung der Bleikammern, Krystalle der Bleikammern.

Die Verbindung kann sowohl im krystallisirten Zustande, als auch

wenn sie in Schwefelsäurehydrat aufgelöst ist — sie wird davon in reichlicher Menge aufgenommen — an ihrem charakteristischen Verhalten leicht erkannt werden; sie verhält sich nämlich wie Untersalpetersäure oder wie die Lösung dieser in Salpetersäurehydrat, die rothe rauchende Salpetersäure, das heisst, sie wird durch Wasser, wie diese, zerlegt. Giebt man zu derselben wenig Wasser, so entweichen rothe salpetrige Dämpfe; auf Zusatz von mehr Wasser entsteht eine grüne, dann eine blaue und endlich eine farblose Flüssigkeit, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas (Seite 154). Giebt man sie sogleich in viel und kaltes Wasser, tröpfelt man z. B. die Lösung derselben (in Schwefelsäure) in viel Wasser, so resultirt sogleich eine farblose Flüssigkeit, welche in Folge der Entwickelung von Stickstoffoxydgas lebhaft moussirt. Erwärmt man dann die Flüssigkeit, so findet sich in derselben, neben Schwefelsäure, Salpetersäure. Beim Erhitzen schmilzt sie, durch stärkeres Erhitzen wird sie nicht oder doch nicht vollständig zerlegt, sie lässt sich destilliren, und namentlich zeigt ihre Lösung in Schwefelsäure in dieser Beziehung eine grosse Beständigkeit. Daher kommt es, dass eine Schwefelsäure, welche durch dieselbe verunreinigt ist, durch Erhitzen oder Destillation nicht davon befreit werden kann (Seite 274). Verdünnt man aber die Säure mit Wasser, so erfolgt die Zersetzung, wie angegeben, und die in der verdünnten Säure zurückbleibende Salpetersäure geht dann beim Eindampfen vollständig fort (Seite 269). An der Luft zerfliesst die Verbindung und es entsteht salpetersäurehaltige Schwefelsäure.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist noch nicht völlig im Klaren. Clément und Désormes hielten sie für eine Verbindung von Stickstoffoxyd und Schwefelsäure und A. Rose zog aus seinen Versuchen denselben Schluss; er führte den Namen schwefelsaures Stickstoffoxyd in die Wissenschaft ein. Nach zahlreichen Versuchen muss ich mich mit Bestimmtheit der Ansicht derer anschliessen, welche behaupten, dass sie eine solche Verbindung nicht sei *). Gaultier de Claubry,

*) Die beiden wesentlichen Versuche, auf welche A. Rose seine Ansicht stützt, sind, dass Stickstoffoxydgas direct von concentrirter Schwefelsäure absorbirt werde und dass die, auf diese oder eine andere Weise erhaltene krystallisirte Verbindung, durch Wasser in Stickstoffoxydgas und salpetersäurefreie Schwefelsäure zerlegt werde. Beides ist unrichtig. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt, wie oben gesagt, keine Spur von reinem Stickstoffoxydgase (ich habe bei den Versuchen das Gas durch eine mit warmem Wasser gefüllte Waschflasche und dann durch eine Röhre mit Kalihydrat gehen lassen), unsere fragliche Verbindung entsteht auf diese Weise nur, wenn gleichzeitig Luft vorhanden ist oder wenn dem Stickstoffoxydgase salpetrige Dämpfe oder Salpetersäuredampf beigemengt ist. Ferner habe ich bei der Zersetzung der krystallisirten Verbindung, oder ihrer Auflösung in Schwefelsäure, durch Wasser, niemals eine salpetersäurefreie Flüssigkeit erhalten können. Giebt man zu der Verbindung nach und nach in sehr kleinen Mengen Wasser, so findet sich in der zurückbleibenden Flüssigkeit weit weniger Salpetersäure, als wenn man umgekehrt, die Verbindung nach und nach in eine grössere Menge Wasser giebt. Daraus kann möglicherweise Rose's Irr-

de la Provostaye, Mitscherlich und viele andere Chemiker halten sie für eine Verbindung von salpetriger Säure und Schwefelsäure, mir scheint es eher wahrscheinlicher als unwahrscheinlicher, dass sie aus Untersalpetersäure und Schwefelsäure besteht.

Die Analysen, welche von Henry, Gaultier und Thomson angestellt sind, sind nicht der Art, dass sich daraus die Constitution der Verbindung mit Sicherheit erkennen lässt, und weichen ausserordentlich von einander ab. Gaultier de Claubry stellt dafür die Formel: NO_3, $SO_3 + 2 HO$ auf. Ist in derselben salpetrige Säure enthalten, so muss man annehmen, dass bei ihrer Bildung aus Schwefelsäurehydrat und Untersalpetersäuredampf (siehe oben) gleichzeitig Salpetersäure entsteht ($2 NO_4$ geben NO_3 und NO_5) und in der That behauptet Gaultier de Claubry, dass unter diesen Umständen, neben den Krystallen stets eine salpetersäurehaltige Mutterlauge erhalten werde. Ich habe beim Einleiten von Untersalpetersäuredampf in einen Kolben, dessen Wandung mit einer dünnen Schicht Schwefelsäurehydrat bedeckt war, niemals die Entstehung einer Mutterlauge wahrnehmen können, wie es doch offenbar der Fall sein müsste, wenn auf 1 Aequiv. der Verbindung 1 Aequiv. Salpetersäurehydrat gleichzeitig aufträte, und doch war der Untersalpetersäuredampf gewiss nicht völlig frei von Salpetersäuredampf, da er durch Einwirkung von Schwefligsäuregas auf concentrirte Salpetersäure (wobei starke Erhitzung stattfindet) erhalten worden war (Seite 249. Anmerkung).

Die Entstehung der Verbindung, beim Zusammentreffen von Schwefelsäurehydrat, Stickstoffoxydgas und Sauerstoff (oder Luft) erklärt sich gleich einfach, mag man salpetrige Säure oder Untersalpetersäure darin annehmen. Das Stickstoffoxydgas nimmt resp. 1 Aequiv. oder 2 Aequiv.

thum entstanden sein. Im letzteren Falle zerfällt die Untersalpetersäure vollständig in Stickstoffoxyd, welches beim Erwärmen entweicht und in Salpetersäure, welche vollständig zurückbleibt, weil die Menge des Wassers so bedeutend ist, dass das Stickstoffoxyd nicht auf die Salpetersäure zersetzend einwirken kann ($3 NO_4$ geben $2 NO_5$ und NO_2); im ersteren Falle, wird der grösste Theil der Untersalpetersäure unzerlegt frei, oder, wenn man lieber will, wirken die durch das Wasser aus der zersetzten Untersalpetersäure entstandenen Salpetersäure und Stickstoffoxyd sogleich wieder auf einander und geben Untersalpetersäure ($2 NO_5$ und NO_2 geben $3 NO_4$; S. 186), und es liegt in diesem Falle selbst die Möglichkeit vor, dass gar keine Salpetersäure, oder doch nur eine Spur davon, bei der Schwefelsäure zurückbleibt. Durch Neutralisiren der, in dem einen und dem anderen Falle entstehenden Säurelösung mit Ammoniakflüssigkeit, die sich in einer graduirten Röhre befindet, lässt sich die Verschiedenheit des Säuregehalts leicht nachweisen und selbst durch die Prüfung mit Eisenvitriollösung ist sie mit Sicherheit zu erkennen. Uebrigens spricht auch der Umstand, dass die krystallisirte Verbindung in einer Atmosphäre von Kohlensäure, beim Zersetzen durch wenig Wasser, rothe Dämpfe giebt, entschieden dagegen, dass sie eine Verbindung von Stickstoffoxyd und Schwefelsäure sei (Gay-Lussac, Bosse). Ich muss bitten, dass hiernach das Seite 91 (Darstellung von Stickstoffgas, nach Pelouze) eventuell auch das Seite 190 (Constitution der Untersalpetersäure) und Seite 186 Gesagte berichtigt werde.

Sauerstoff auf, wird zu salpetriger Säure oder zu Untersalpetersäure, die sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Ist die Angabe Bussy's begründet, dass Vitriolöl aus einem Gemenge von Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas auf 4 Vol. des ersteren, höchstens 1 Vol. des letzteren aufnimmt, so wäre die Zusammensetzung der Verbindung unzweifelhaft, denn 4 Vol. Stickstoffoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben salpetrige Säure. Schwefligsäuregas und Untersalpetersäuredampf geben, wie wir wissen, die Verbindung nicht, wenn nicht zugleich etwas Wasser vorhanden ist. Enthält die Verbindung salpetrige Säure, so muss man sagen, dass die Untersalpetersäure nur bei Gegenwart von Wasser, also nur wenn Schwefelsäurehydrat entstehen kann, 1 Aeq. Sauerstoff an die schweflige Säure abgiebt (NO_4 und SO_2 und HO geben $NO_3, SO_3 + HO$), enthält die Verbindung Untersalpetersäure, so veranlasst das Wasser zuförderst das Zerfallen der Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas, die erstere giebt 1 Aequiv. Sauerstoff an die schweflige Säure ab, es entsteht dadurch wieder Untersalpetersäure, mit welcher sich die Schwefelsäure vereinigt Seite 250). Dies ist offenbar das Wahrscheinlichere, da, wie oben gesagt, auch direct durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Salpetersäurehydrat unsere Verbindung resultirt.

Leitet man Schwefligsäuregas in die Auflösung der krystallisirten Verbindung in Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe, namentlich wenn man von Zeit zu Zeit erhitzt, prächtig dunkelblau (Otto), und lässt man überschüssiges Schwefligsäuregas in einen Ballon treten, dessen Wandungen mit Krystallen der Verbindung überzogen sind, so nimmt man auch hier an einzelnen Stellen, namentlich wo Tropfen sich bilden, eine bläuliche Färbung wahr. A. Rose beobachtete die Entstehung einer ganz gleichen blauen Flüssigkeit beim Einleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäurehydrat (siehe oben Anmerkung). Offenbar findet also die Bildung einer blauen Verbindung statt, wenn desoxydirende Substanzen auf unsere Verbindung einwirken und es wird daher, bis eine bessere Erläuterung der Farbenveränderung gegeben ist, wohl zu rechtfertigen sein, wenn man die blaue Färbung einer Bildung von salpetriger Säure zuschreibt. Die schweflige Säure desoxydirt also in unserer Verbindung einen Theil der Untersalpetersäure zu salpetriger Säure und dieselbe Wirkung hat das Stickstoffoxyd, denn dass sich bei A. Rose's Versuchen anfangs unsere Verbindung gebildet hat, ist unzweifelhaft. Diese Wirkung der schwefligen Säure und des Stickstoffoxyds auf die Lösung der krystallisirten Verbindung veranlasst mich wieder, die letztere als eine Untersalpetersäure-Verbindung anzunehmen. Die blaue Verbindung ist übrigens nicht sehr beständig, es entwickelt sich aus ihr Stickstoffoxydgas und zwar beim Schütteln in so kleinen Blasen, dass die Flüssigkeit ganz dickflüssig, schaumig und fast farblos wird, wie es schon A. Rose beobachtet hat. In der Ruhe entweicht dann das Gas und die blaue Farbe kehrt wieder. Mit der Zeit scheint sie aber völlig entfärbt zu werden und sehr bald wird sie es bei Zutritt von Luft. Enthält die blaue

Verbindung salpetrige Säure, so wird die Entfärbung in dem Zerfallen dieser Säure in Stickstoffoxyd und Untersalpetersäure ihren Grund haben (2 NO_3 geben: NO_4 und NO_2); es entsteht also die ursprüngliche Verbindung wieder. Ich kann mir die Entstehung der blauen Verbindung nicht erklären und eben so wenig die eben besprochene Zersetzung, wenn unsere krystallisirte Verbindung salpetrige Säure enthält.

De la Provostaye (u. a. a. O.) vermischte in einer zugeschmolzenen Glasröhre flüssige schweflige Säure, welche durch Erkältung des getrockneten Gases erhalten war, mit flüssiger Untersalpetersäure, nämlich mit den condensirten Dämpfen aus salpetersaurem Bleioxyd. Wenn die Glasröhren nicht zertrümmert wurden, so fanden sich nach drei Tagen ohngefähr $^9/_{10}$ der Flüssigkeit in eine starre Masse verwandelt. Beim Oeffnen der Röhre verdampfte, mit explosionsähnlicher Heftigkeit, der flüchtige Antheil, welcher eine grüne Farbe besass, in rothen Dämpfen, und die starre Verbindung blieb zurück. Durch Erhitzen derselben, zunächst in der wiederum zugeschmolzenen Röhre, auf 120° C. dann in der offenen Röhre auf 217° bis 230° wurde sie rein erhalten. Die Verbindung war über 217° C. eine gelbe Flüssigkeit, welche bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers roth wird und, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden kann. Bei 217° C. erstarrte die Flüssigkeit zu einer anfänglich weissen, durchsichtigen, später undurchsichtig und gelb werdenden Masse, die sich bei noch niederer Temperatur wieder in glänzend weisse, seidenartige Büschelchen verwandelte. Bei schnellem Erkalten wurden regelmässigere Krystalle erhalten. Die Analyse ergab 27,18 Proc. Schwefel und 11,96 Proc. Stickstoff, die fehlenden 60,86 Proc. wurden für Sauerstoff genommen. Aus der Analyse leitete de la Provostaye die Formeln: $NO_3 + 2SO_3$ oder $SO_2\ NO_4 + SO_3$ ab, nach denen der Körper also entweder eine Verbindung von salpetriger Säure mit Schwefelsäure ist oder eine Verbindung von gewöhnlicher Schwefelsäure mit einer anderen Schwefelsäure, welche für 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Untersalpetersäure enthält. Hieraus wäre zu folgern, dass bei der Entstehung der Verbindung sich $2NO_4$ und $2SO_2$, unter Abscheidung von NO_3, welche mit der überschüssigen Untersalpetersäure die grüne Flüssigkeit bildet, vereinigen. Nach der zweiten der aufgeführten Formeln, welche eine Verbindung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure enthält, erscheint es auffallend, dass beim Zusammentreffen von schwefliger Säure und Untersalpetersäure nicht einfach chemische Vereinigung derselben erfolgt, sondern dass dabei gleichzeitig Schwefelsäure gebildet wird. De la Provostaye erinnert indess hierbei an Rose's schwefelsaures Schwefelchlorid und meint, dass die Verbindung $SO_2\ NO_4$ nicht ohne die Gegenwart von Schwefelsäure bestehen könne und er erhielt in der That unsere fragliche starre Verbindung $SO_2\ NO_4 + SO_3$, ohne dass sich zugleich grüne Flüssigkeit erzeugte, als er flüssige schweflige Säure und Untersalpetersäure auf wasserfreie Schwefelsäure wirken liess. Die Verbindung gleicht im Aeussern ganz der wasserfreien Schwefelsäure

selbst, so dass O und NO_4 hiernach isomorph erscheinen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen auf und man erhält krystallinische und flüssige Verbindungen des Säurehydrats mit derselben, wonach sie allerdings die Verbindung der Bleikammern in wasserfreiem Zustande sein kann, mit der sie auch in Hinsicht auf die Producte, welche bei der Einwirkung von Wasser erhalten werden, übereinzustimmen scheint.

Wenn man, nach Schönbein, zu 60 Grm. eines Gemisches aus 9 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. Salpetersäurehydrat 1 Grm. Schwefel giebt, so entbindet sich schon bei 0° C. schweflige Säure in reichlicher Menge; die Masse erhitzt sich, schäumt stark und endlich, wenn aller Schwefel gelöst, hört die Entwickelung von schwefliger Säure auf. Die Hälfte des Schwefels geht als schweflige Säure weg. Das zurückbleibende Gemisch ist farblos, dickflüssig und verhält sich wie die Lösung der Krystalle der Schwefelsäurekammern in Schwefelsäure.

Nitroschweflige Säure.

Nitroschwefelsäure. Formel: $SO_2\,NO_2$ oder $SO_2\,NO_2$.

H. Davy machte zuerst die Beobachtung, dass Stickstoffoxydgas von einem Gemische aus schwefligsaurem Natron und Aetznatron absorbirt wird, und dass eine Verbindung entsteht, deren vorzüglichste Eigenschaft ist, auf Zusatz einer Säure eine beträchtliche Menge Stickstoffoxydul auszugeben. Er schloss hieraus, dass das entweichende Stickstoffoxydul mit dem Natron vereinigt gewesen sei und sah dies als ein Beispiel der Verbindung dieses neutralen Oxyds mit einem Alkali an. Da das schwefligsaure Natron zu gleicher Zeit zu schwefelsaurem Natron wurde, so schien die Umwandlung des Stickstoffoxyds in Stickstoffoxydul erklärt zu sein.

Pelouze hat nun aber gezeigt, dass unter den angegebenen Umständen eine neue Säure gebildet wird, welche er Nitroschwefelsäure genannt hat, weil sie als Schwefelsäure betrachtet werden kann, in der ein Aequivalent Sauerstoff durch ein Aequivalent Stickstoffoxyd vertreten ist. Sie lässt sich indess wohl passender für eine Verbindung von schwefliger Säure mit Stickstoffoxyd, für eine gepaarte schweflige Säure nehmen und erhält dann richtiger den Namen nitroschweflige Säure.

Mischt man über Quecksilber 2 Vol. schweflige Säure und 4 Vol. Stickstoffoxyd, das ist ein Aequivalentvolumen von jedem Gase, so findet keine Veränderung statt; bringt man aber eine concentrirte Auflösung von Aetzkali in die Gase, so verschwinden sie nach einigen Stunden ganz, und bilden zusammen mit einem Aequivalent Kali das Kalisalz der nitroschwefligen Säure.

Leitet man in eine concentrirte Auflösung von schwefligsaurem Ammoniak, welche mit dem 5 bis 6fachen Volumen Ammoniakflüssigkeit gemischt ist, einige Stunden hindurch Stickstoffoxyd, so scheiden sich

nach und nach schöne Krystalle von nitroschwefligsaurem Ammoniak aus, die man mit erkälteter Ammoniakflüssigkeit abwäscht, welche ihre Zersetzung verzögert und weniger als reines Wasser von denselben auflöst. Die getrockneten Krystalle muss man in ein gut zu verschliessendes Gefäss bringen; sie halten sich dann unverändert. Auf dieselbe Weise können die entsprechenden Kali- und Natron-Salze dargestellt werden. Die Salze sind neutral, haben einen scharfen, etwas bittern Geschmack, der nicht dem der Schwefligsäure-Salze gleicht.

Giebt man zu einer Auflösung der Nitroschwefligsäure-Salze eine Säure, um die nitroschweflige Säure isolirt zu erhalten, so zersetzt sich die letztere, sobald sie in Freiheit gesetzt ist, allmälig in Schwefelsäure und Stickstoffoxydul, welches letztere unter Aufbrausen entweicht (siehe oben). Selbst Kohlensäure bewirkt diese Zersetzung.

Das nitroschwefligsaure Kali wird beim Erhitzen zu schwefligsaurem Kali und giebt wieder Stickstoffoxyd aus; das Natron- und Ammoniak-Salz aber werden zu Schwefelsäure-Salzen und geben Stickstoffoxydul aus. Bei dem Ammoniaksalz erfolgt die Zersetzung unter Explosion. Man hat noch kein unlösliches Salz der nitroschwefligen Säure erhalten; es scheint auch kein solches zu geben, denn bringt man Salze, wie Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zinkoxyd oder Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd oder salpetersaures Silberoxyd zu einer Auflösung von nitroschwefligsaurem Ammoniak, so bewirken sie eine lebhafte Entwickelung von Stickstoffoxydul und die Bildung von schwefelsaurem Ammoniak, d. h., sie zersetzen das nitroschwefligsaure Ammoniak gerade so, wie es freie Säuren thun. Auch nicht Salze der alkalischen Erden und Erden konnten bis jetzt erhalten werden.

Die Nitroschwefligsäure-Salze wetteifern hinsichtlich der leichten Zersetzbarkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyde. Sie erhalten sich in Auflösung, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, nicht unverändert und zerfallen in Schwefelsäure-Salze und Stickstoffoxydul bei der blossen Berührung mit gewissen Substanzen, welche selbst keine Veränderung erleiden, z. B. mit Platinschwamm, mit Silber und Silberoxyd, Kohlenpulver und Mangansuperoxyd (Contactwirkung).

Fremy's Schwefelstickstoffsäuren.

Fremy hat eine Reihe von Verbindungen dargestellt, welche als die Salze verschiedener, aus Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Säuren erscheinen. Sie werden durch Einwirkung von Schwefligsäuregas auf stark alkalische Lösungen von salpetrigsaurem Kali oder Ammoniak erhalten — Natron giebt, was auffallend, zu ihrer Entstehung nie Veranlassung — oder sie sind Zersetzungsproducte der so entstehenden Verbindungen durch Wasser oder oxydirende Körper. Die Salze zeigen weder das Verhalten von Schwefligsäure- oder Schwefelsäure-Salzen, noch das von Salpetrigsäure- oder Salpetersäure-Salzen, und der

Wasserstoff kommt darin nicht als Wasser vor, da er bei Zersetzung derselben als Ammoniak auftritt. Fremy meint, dass die Elemente der Säuren dieser Salze auf gleiche Weise gruppirt seien, wie in organischen Verbindungen.

Wasser zersetzt die Salze; als Resultat der Zersetzung werden aus den Elementen der Säuren schliesslich stets Ammoniak und Schwefelsäure gebildet und es treten ausserdem Sauerstoff oder schweflige Säure auf, je nachdem Sauerstoff oder Schwefel im Ueberschuss vorhanden ist. Eine ganz gleiche Zersetzung erleiden die Säuren in der Regel, wenn man sie aus den Salzen abzuscheiden sucht; sie können fast sämmtlich nur in Verbindung mit Basen bestehen. Die Säuren sind vielbasische; die beständigen Salze enthalten meistens 3 Aeq. Base.

Sulfazinsaures Kali. Löst man 500 Grammen Kalihydrat in wenig Wasser, sättigt man die Lösung beinahe mit salpetriger Säure (aus Salpetersäure und Stärkemehl; Seite 194), fügt man hierauf noch 200 Grammen Kalihydrat hinzu und leitet man dann Schwefligsäuregas in die Lösung, so tritt endlich ein Punkt ein, wo sich dieselbe trübt, dick wird und seidenglänzende Nadeln absetzt. Diese sind sulfazinsaures Kali. Man colirt die Mutterlauge durch feines Leinen ab, presst die Krystalle stark aus, zuletzt zwischen Fliesspapier und trocknet sie im Vacuo. Die Mutterlauge giebt, von Neuem mit schwefliger Säure behandelt, noch mehr sulfazinsaures Kali, man muss nur von Zeit zu Zeit Kalistücke in dieselbe werfen.

Das Salz ist weiss, seidenglänzend, asbestartig, es löst sich leicht in Wasser, wird aber dabei sogleich unter Bildung von zwei neuen Salzen zerlegt. Aus einer sehr stark alkalischen Flüssigkeit kann es umkrystallisirt werden. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es ist nach der Formel: $3\,KaO,\,S_4NH_3O_{14}$ zusammengesetzt, die Säure desselben enthält also die Elemente von 4 Aeq. schwefliger Säure, 1 Aeq. salpetriger Säure, 3 Aeq. Wasser ($4\,SO_2$, NO_3, H_3O_3).

Erhält man die stark alkalische und ätzende Auflösung des Salzes längere Zeit im Sieden, so wird sie neutral, selbst schwach sauer; es entwickelt sich hierbei Sauerstoffgas und sie enthält dann nur schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak:

$$3\,KaO, S_4NH_3O_{14} \text{ und } HO \text{ geben: } 3\,(KaO, SO_3) \text{ und } H_4NO, SO_3 \text{ und } O_2.$$

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz rasch in zurückbleibendes schwefelsaures Kali, in schweflige Säure, Ammoniak und rothe salpetrige Dämpfe. Giesst man die Lösung des Salzes in ein Barytsalz oder anderes Metalloxydsalz, so werden die Oxyde gefällt und die Flüssigkeit enthält die Zersetzungsproducte des Kalisalzes. Behandelt man das Salz mit Weinsäure oder Kieselflusssäure, um das Kali zu entfernen, so treten die Elemente der Säure zu Schwefelsäure, Ammoniak und Stickstoffoxydgas zusammen.

Sulfazinigsaures Kali. Beim freiwilligen Verdampfen einer Lösung von sulfazinsaurem Kali in kaltem Wasser bilden sich zwei

Salze, von denen das eine, basich-sulfazotinsaures Kali, zuerst in grossen, rhombischen Krystallen anschiesst, später das andere, das sulfazinigsaure Kali, aus der Mutterlauge in weissen Warzen sich ausscheidet. Das sulfazinigsaure Kali ist weiss, reagirt stark alkalisch, löst sich weder in Alkohol noch Aether. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $3 KaO, S_3 NH_3 O_{12}$, welche sich von der des sulfazinsauren Kalis durch ein Minus von SO_2 unterscheidet. Es wird durch verdünnte Säuren sogleich unter Entwickelung rother Dämpfe zerlegt, was bei dem sulfazinsauren Kali nicht der Fall ist. Von den Salzen aller anderen Schwefelstickstoffsäuren widersteht es der zersetzenden Einwirkung von Wasser am längsten, aber beim Kochen seiner Lösung verwandelt es sich, unter Sauerstoffgasentwickelung, vollständig in schwefelsaures Kali und Ammoniak.

$3 KaO, S_3 NH_3 O_{12}$ geben: $3 (KaO, SO_3)$ und H_3N und O_3.

Anfangs entsteht bei der Einwirkung von Wasser wahrscheinlich das Salz der Säure: $S_2 NH_3 O_{12}$.

Für sich erhitzt giebt das sulfazinigsaure Kali rothe Dämpfe und etwas Ammoniak. Durch Metallsalze wird es ähnlich wie das sulfazinsaure Kali zerlegt.

Sulfazotinsaures Kali. Es ist vorhin gesagt worden, dass bei dem Verdampfen einer Lösung von sulfazinsaurem Kali basisch-sulfazotinsaures Kali in grossen rhombischen Krystallen anschiesst. Grössere Mengen des Salzes lassen sich auf folgende Weise darstellen. Man leitet in eine concentrirte und stark alkalische Lösung von salpetrigsaurem Kali so viel schweflige Säure, dass dieselbe sulfazinsaures Kali absetzt, fügt dann gerade so viel Wasser hinzu, als zur Lösung desselben erforderlich ist und leitet dann von Neuem schweflige Säure ein, indem man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Sie trübt sich, unter starkem Erhitzen bald und lässt harte, glänzende Krystalle des Salzes in so reichlicher Menge fallen, dass sie erstarrt. Man reinigt dieselben durch Umkrystallisiren aus einer stark alkalischen Flüssigkeit.

Das Salz ist weiss, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, schmeckt schwach ätzend und reagirt stark alkalisch. Es entspricht der Formel: $3 KaO, S_5 NH_3 O_{16}$, welche sich von der des sulfazinsauren Kalis durch ein Plus von SO_2 unterscheidet.

Die Krystalle des Salzes behalten noch bei 140° C. ihre Durchsichtigkeit, zwischen 140 bis 160° werden sie matt, indem Zersetzung beginnt. Bei 200° entweichen rothe Dämpfe, schweflige Säure und Ammoniak, während ein Rückstand von saurem schwefelsaurem Kali bleibt.

Giesst man in eine heisse Auflösung des Salzes concentrirte Säure, so trennen sich die Elemente der Säure und es entweicht Stickstoffoxydgas. Sehr verdünnte oder schwache Säuren entziehen dagegen dem Salze einen Theil der Base und verwandeln es in neutrales sulfazotinsaures Kali. Leitet man z. B. Kohlensäure in die Auflösung des basischen Salzes, so setzt die Flüssigkeit nach einer gewissen Zeit schöne Krystalle des neutralen Salzes ab. Am besten eignet sich die Essigsäure

zur Darstellung des Salzes; die Auflösung des basischen Salzes lässt auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Essigsäure sogleich eine reichliche Krystallisation des neutralen Salzes fallen. Die Auflösung des basischen Salzes muss hierbei kalt sein und die Essigsäure muss erst zugesetzt werden, wenn erstere anfängt zu krystallisiren.

Das neutrale sulfazotinsaure Kali ist weiss, weniger löslich in Wasser als das basische, unlöslich in Alkohol. Es krystallisirt sehr regelmässig in verlängerten Octaedern, verändert Pflanzenfarben nicht und schmeckt kaum merklich. Die Formel für dasselbe ist $2\,KaO\,HO, S_5NH_3O_{16} + HO$. Es wurde also bei seiner Bildung aus dem basischen Salze 1 Aeq. Kali durch 2 Aeq. Wasser ersetzt, von denen wahrscheinlich 1 Aeq. basisches, das andere Krystallwasser ist.

Durch überschüssiges Alkali wird das Salz leicht wieder in das basische verwandelt. Bei 100° zersetzt es sich, es entstehen schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Ammoniak. Beim Sieden seiner Lösung zerfällt es viel leichter als das basische Salz unter Bildung von saurem schwefelsaurem Kali und einem neuen Salze (siehe das folgende Salz). Schwächere und verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht zersetzend, in der Wärme entwickeln sie Stickstoffoxyd. Salpetersäure, selbst verdünnte, so wie Chlor, verwandeln den Schwefel in Schwefelsäure. Es lässt sich nicht unverändert aufbewahren; die Krystalle werden nach einiger Zeit undurchsichtig, brüchig, mehlig und reagiren dann stark sauer; das basische Salz erleidet dieselbe Umänderung, aber weit langsamer.

S u l f a z i d i n s ä u r e u n d d e r e n S a l z e. Wenn eine Auflösung von neutralem sulfazotinsaurem Kali beim Sieden sauer geworden ist, so findet sich in derselben, neben saurem schwefelsaurem Kali das Salz einer anderen Schwefelstickstoffsäure, das aber nicht durch Krystallisation von dem schwefelsauren Kali getrennt werden kann. Zur Darstellung desselben muss man auf folgende Weise verfahren. Man giebt zu der, einige Minuten gekochten und dadurch stark sauer gewordenen Lösung des sulfazotinsauren Kalis bis zur Sättigung Ammoniakflüssigkeit, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium aus, welches auf die Säure des neuen Salzes nicht wirkt, und fügt hierauf Barytwasser hinzu, wodurch sogleich eine krystallinische Fällung von sulfazidinsaurem Baryt entsteht. Dies Salz ist unlöslich in kaltem Wasser und lässt sich damit wiederholt auswaschen. Es ist nach der Formel: $BaO, S_2NH_3O_7$ zusammengesetzt.

Die Sulfazidinsäure kann im freien, wasserhaltigen Zustande bestehen. Man scheidet sie aus dem Barytsalze mittelst Schwefelsäure ab. Sie schmeckt stark sauer und röthet stark Lackmus. Sie krystallisirt nicht. Beim Sieden ihrer Lösung entsteht, unter Entweichen von Sauerstoffgas, saures schwefelsaures Ammoniak:

$$S_2NH_3O_7 \text{ und } HO \text{ geben: } H_4NO, 2\,SO_3 \text{ und } O.$$

Geht die Zersetzung durch Wasser in der Kälte langsam vor sich, so tritt der Sauerstoff an Wasser und bildet Wasserstoffsuperoxyd. Wirft man gepulverten Braunstein in die selbst sehr verdünnte Säure, so löst er

sich sogleich unter lebhafter Sauerstoffentwickelung auf; sie verhält sich also in dieser Beziehung wie Wasserstoffsuperoxyd. Auch die Lösung des Kalisalzes, welches durch Sättigen der Säure mit Kali erhalten werden kann, wird auf gleiche Weise durch Braunstein zerlegt (Contactwirkung).

Sulfazilinsaures Kali. Behandelt man Silberoxyd in der Kälte mit einer Lösung von neutralem sulfazotinsaurem Kali, so erfolgt unter schwacher Erwärmung Reduction des Oxyds und die Flüssigkeit färbt sich prächtig violett. Decanthirt man dieselbe von dem Silber, so erfolgt bald, unter Entfärbung, eine reichliche Krystallisation von gelbem, sulfazilinsaurem Kali, dessen Zusammensetzung der Formel: $2\,KaO, S_4NHO_{12}$ entspricht.

Das Salz krystallisirt in schönen gelben Nadeln; es löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in lauwarmem, zu einer violetten Lösung, die beim Erkalten wieder gelbe Nadeln absetzt. Alkohol löst es nicht. Es ist, wie das mangansaure und eisensaure Kali, ein äusserst wenig beständiges Salz. Beim Erwärmen in einer Glasröhre zersetzt es sich, mit einer Art von Explosion, in saures schwefelsaures Kali, unter Entwickelung von Ammoniakdämpfen. Seine Auflösung entfärbt sich beim Sieden, wird stark sauer und enthält dann saures schwefelsaures Kali und Ammoniak. Freie Alkalien machen das Salz beständiger; organische Körper zerstören und entfärben es dagegen rasch. Auf die Haut gebracht, ruft die Auflösung des Salzes sogleich den unangenehmen, charakteristischen Geruch hervor, den man auch mit eisensaurem und mangansaurem Kali bemerkt. In verschlossenen Gefässen zersetzt sich das Salz unter Entwickelung von Stickstoffoxyd; an der Luft wird es schnell sauer und farblos. Es lassen sich daraus keine andere Salze durch Wechselzersetzung darstellen.

Metasulfazilinsaures Kali. Behandelt man sulfazotinsaures Kali mit einem Ueberschuss von Silberoxyd (oder Bleisuperoxyd, welches wie Silberoxyd wirkt), indem man die Reaction durch Wärme unterstützt, so wird das anfangs entstehende sulfazilinsaure Kali wieder zerstört, die Flüssigkeit entfärbt sich und bei hinreichender Concentration setzen sich vollkommen weisse, sehr schöne, rhomboidale Prismen eines Kalisalzes ab, welches Fremy metasulfazilinsaures Kali nennt. Es ist leicht löslich in Wasser, besitzt fast keinen Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Die Analyse ergab: $3\,KaO, S_6NH_3O_{20}$. Es enthält neben den Elementen von sulfazinsaurem Kali noch die Elemente von $2\,SO_3$.

Das Salz ist sehr beständig, denn von siedendem Wasser wird es nur langsam zerlegt. Es verwandelt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak in saures schwefelsaures Kali. Es ist isomorph mit sulfazotinsaurem Kali und nur schwierig von diesem zu trennen; man muss bei seiner Darstellung anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd oder Bleisuperoxyd kochen. Von Salpetersäure wird das Salz nicht zersetzt; durch Kieselflusssäure lässt sich die Metasulfazilinsäure daraus iso-

lirt abscheiden, aber diese zerfällt schon nach einigen Augenblicken in Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniak und Sauerstoff.

Metasulfazotinsaures Kali. Leitet man bei der Darstellung des sulfazotinsauren Kalis schweflige Säure in salpetrigsaures Kali, so ereignet es sich öfters, dass die Flüssigkeit ein schuppiges, leicht zersetzbares Salz fallen lässt; dieses Salz ist metasulfazotinsaures Kali; es entsteht auch, wenn man die Auflösungen von sulfazotinsaurem und sulfazinigsaurem Kali mischt. Es ist sehr löslich in Wasser, reagirt stark alkalisch und hält sich nur in einer alkalischen Flüssigkeit. Durch Wasser wird es in sulfazinigsaures und sulfazotinsaures Kali zerlegt, welche sich, wie oben erwähnt, nachher ebenfalls zersetzen.

Von dem basisch sulfazotinsauren Kali lässt sich das Salz durch sein Verhalten gegen Säuren unterscheiden. Wenn man es mit einer, selbst verdünnten Säure behandelt, so entwickelt sich in der Kälte Stickstoffoxydgas; das sulfazotinsaure Kali wird in gleichem Falle nicht zerlegt. Uebrigens verhält es sich wie eine Verbindung von sulfazinigsaurem und sulfazotinsaurem Kali; seine Formel ist: $(3\,KaO, S_3NH_3O_{12}) + (3\,KaO, S_5NH_3O_{16}) + 2\,HO$.

Sulfammonsaures Kali. Das sulfazotinsaure Kali ist nicht das letzte Glied der durch Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali entstehenden Salze, sondern es ist dies das sulfammonsaure Kali: $4\,KaO, S_8\,NH_3\,O_{22} + 3\,HO$. Dies Salz entsteht, wenn man Auflösungen von salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kali mit einander vermischt, wobei es sich sogleich in schönen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet. Zur Gewinnung grösserer Mengen desselben verdünnt man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali mit so viel Wasser, dass das beim Einleiten von Schwefligsäuregas sich bildende sulfazinsaure und sulfazotinsaure Kali gelöst bleiben, wo dann die Flüssigkeit bald eine reichliche Krystallisation von sulfammonsaurem Kali absetzt. Es kann, da es kaum löslich ist, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen werden. Nach starkem Pressen und Trocknen im Vacuo stellt es weisse, feine, glänzende Nadeln dar, ähnlich dem aus Schwefelsäure krystallisirten Gyps. Es bedarf 50 Thle. Wasser von 23° C., um gelöst zu werden, ist aber viel löslicher in warmem Wasser: seine Auflösung hat keinen Geschmack und wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Das Krystallwasser geht bei 140° C. weg, bei stärkerem Erhitzen giebt es rothe Dämpfe, saures schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Ammoniak.

Aus einer bei 40 bis 50° C. bereiteten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in perlmutterglänzenden Nadeln wieder aus; war das Wasser aber heisser oder kocht man die Lösung, so wird sie sauer; das Salz ist dann in saures schwefelsaures Kali und ein saures Salz einer Schwefelstickstoffsäure zersetzt (siehe unten); durch fortgesetztes Kochen zerfällt es vollständig in saures schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak unter Entwickelung von schwefliger Säure. Auch bei längerer Aufbewahrung wird es sauer und zersetzt. Säuren zeigen nur geringe

Wirkung auf das Salz; Kieselflusssäure scheidet das Kali ab, die freigemachte Säure zerfällt aber augenblicklich in Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak.

Das Ammoniaksalz der Säure wird im Allgemeinen wie das Kalisalz dargestellt; man leitet zuerst salpetrige Säure in Ammoniakflüssigkeit, welche in einer Kältemischung steht und behandelt alsdann das salpetrigsaure Ammoniak nach Zusatz von viel freiem Ammoniak, mit schwefliger Säure. Nach einiger Zeit scheidet es sich krystallinisch aus, da es in der alkalischen Flüssigkeit wenig löslich ist. Es besteht aus krystallinischen, von äusserst kleinen Krystallen gebildeten Tafeln, ist viel löslicher in Wasser als das Kalisalz, reagirt alkalisch und besitzt fast keinen Geschmack. Es ist nicht flüchtig, sondern wird wie die übrigen Salze der Schwefelstickstoffsäuren zerlegt. Giesst man eine Auflösung des Salzes in die Auflösung eines Kalisalzes, so setzen sich sogleich schön perlmutterglänzende Nadeln von sulfammonsaurem Kali ab, so dass das sulfammonsaure Ammoniak als Reagens auf Kalisalze zu benutzen ist.

Sulfamidinsaures Kali. Dies Salz entsteht bei Behandlung des sulfammonsauren Kalis mit kaltem oder lauwarmem Wasser. Man lässt das sulfammonsaure Kali 24 bis 36 Stunden mit Wasser in Berührung, wonach es in schwefelsaures und sulfamidinsaures Kali verwandelt ist, und trennt das letztere Salz von dem ersteren durch kaltes Wasser. Durch Auflösen in kochendem Wasser und rasches Erkalten der Lösung kann es rein in kleinen glänzenden Krystallen erhalten werden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $2 KaO, S_4 NH_3 O_{10}$; es unterscheidet sich also von dem sulfammonsaurem Kali durch ein Minus der Elemente von 2 Aeq. saurem schwefelsaurem Kali. Als Zwischenproduct entsteht Anfangs ein Salz, welches die Elemente von nur 1 Aeq. saurem schwefelsaurem Kali weniger enthält und welches Fremy metasulfamidinsaures Kali nennt.

Das sulfamidinsaure Kali ist noch weniger löslich in Wasser, als das sulfammonsaure Kali; 1 Thl. erfordert 64 Thle. Wasser von 23°, um gelöst zu werden. Es ist eins der beständigsten Salze der Schwefelstickstoffsäuren, denn es lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, wiederholt aus Wasser umkrystallisiren. Kieselflusssäure scheidet das Kali daraus ab, die freie Sulfamidinsäure zerfällt aber sogleich in Schwefelsäure, schweflige Säure und in Ammoniak: $S_4 NH_3 O_{10}$ giebt $2 SO_3$ und $2 SO_2$ und $H_3 N$. Beim Erhitzen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ammoniak zerlegt, gleichzeitig verflüchtigt sich ein gelber Körper, der mit Wasser schwefelsaures Ammoniak giebt, also wahrscheinlich identisch ist mit H. Rose's Sulfatammon. Selbst in feuchter Luft verändert sich das Salz nicht, aber anhaltend mit Wasser gekocht, wird es sauer, es entweicht schweflige Säure und es bleiben schwefelsaures Kali und Ammoniak. Wie das Kalisalz lässt sich auch das Ammoniaksalz der Säure erhalten.

Ueber die Constitution der Schwefelstickstoffsäuren lässt sich bis jetzt

etwas irgend Annehmbares nicht sagen; Fremy hält, wie schon oben gesagt, die Säuren für den organischen Körpern analoge Verbindungen.

Die folgende Uebersicht zeigt die Beziehung, welche in der Zusammensetzung der einzelnen Säuren stattfindet (Fremy. Ann. der Chemie und Pharmacie Bd. 56. Seite 315).

Sulfazinige Säure	$S_3NH_3O_{12} = 3SO_2, NO_3, 3HO = H_3N, 3SO_3, O_3$
Sulfazinsäure	$S_4NH_3O_{14} = 4SO_2, NO_3, 3HO = H_3N, 4SO_3, O_2$
Sulfazotinsäure	$S_5NH_3O_{16} = 5SO_2, NO_3, 3HO = H_3N, 5SO_3, O$
Sulfazilinsäure	$S_4NHO_{12} = 4SO_2, NO_3, HO$
Metasulfazilinsäure	$S_6NH_3O_{20} = \left.\begin{matrix}4SO_2\\2SO_3\end{matrix}\right\} NO_3, 3HO = H_3N, 6SO_3, O_2$
Sulfazidinsäure . . .	$S_2NH_3O_7 = S_2O, NO_3, 3HO = H_3N, 2SO_3, O$
Sulfammonsäure . .	$S_8NH_3O_{22} = 8SO_2, NO_3, 3HO = H_3N, 6SO_3, 2SO_2$
Metasulfamidinsäure	$S_8NH_3O_{16} = \left.\begin{matrix}4SO_2\\S_2O_2\end{matrix}\right\} NO_3, 3HO = H_3N, 4SO_3, 2SO_2$
Sulfamidinsäure . . .	$S_4NH_3O_{10} = 2S_2O_2, NO_3, 3HO = H_3N, 2SO_3, 2SO_2$

Unterschwefelsäure.

Dithionsäure. Formel: $S_2\,O_5$ — Aequivalent: 72 oder 900 — In 100: Schwefel: 44,4 Sauerstoff 35,6.

Diese Säure des Schwefels wurde im Jahre 1819 von Gay-Lussac und Welter entdeckt. Sie ist in Verbindung mit Wasser, als Hydrat, und in Verbindung mit Basen, in Salzen gekannt.

Schüttelt man wässerige schweflige Säure mit Braunstein (Mangansuperoxyd) in der Kälte, so verschwindet der charakteristische Geruch der schwefligen Säure sehr bald und die Flüssigkeit enthält dann unterschwefelsaures Manganoxydul:

$$MnO_2 \text{ und } 2SO_2 \text{ geben } MnO, S_2O_5$$

Das Superoxyd giebt also 1 Aeq. Sauerstoff an 2 Aeq. schweflige Säure und verwandelt diese in Unterschwefelsäure.

Lässt man aber Braunstein und schweflige Säure in höherer Temperatur auf einander wirken, leitet man z. B. in heisses Wasser, in welches gepulverter Braunstein eingerührt worden ist, Schwefligsäuregas, so entsteht schwefelsaures Manganoxydul.

$$MO_2 \text{ und } SO_2 \text{ geben } MO, SO_3.$$

Zur Darstellung der Unterschwefelsäure wird auf folgende Weise operirt. Man rührt höchst fein gepulverten Braunstein in kaltes Wasser und leitet durch diese Flüssigkeit Schwefligsäuregas. Da die Wechselwirkung unter Entwickelung von Wärme erfolgt, so muss man, um die Bildung von Schwefelsäure möglichst zu verhüten, für gute Abkühlung Sorge tragen. Die entstandene Lösung von unterschwefelsaurem Manganoxydul wird abfiltrirt und zu derselben eine Auflösung von Aetzbaryt

oder Schwefelbarium gegeben, wodurch Manganoxydul oder Schwefelmangan entstehen, indem Mangan und Barium ihre Plätze vertauschen.

MnO, S_2O_5 und BaO geben: BaO, S_2O_5 und MnO

oder MnO, S_2O_5 und BaS geben: BaO, S_2O_5 und MnS.

Der unterschwefelsaure Baryt bleibt in Lösung, Manganoxydul oder Schwefelmangan fallen nieder, zugleich mit schwefelsaurem Baryt, weil fast stets gleichzeitig Schwefelsäure gebildet wird. Die Auflösung des unterschwefelsauren Baryts giebt beim Verdampfen schöne Krystalle des Salzes: $BaO, S_2O_5 + 2HO$. Zu 100 Thln. dieser zerriebenen und wieder in Wasser gelösten Krystalle giebt man nun 29,5 Thle. Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3 die man zuvor mit dem dreifachen bis vierfachen Gewichte Wasser verdünnt hat, oder eine äquivalente Menge verdünnterer Säure. Die Schwefelsäure scheidet den Baryt als unlöslichen schwefelsauren Baryt ab, die Unterschwefelsäure bleibt in Lösung.

BaO, S_2O_5 und $HO, SO_3 + x\,Aq.$ geben: BaO, SO_3 und $HO, S_2O_5 + x\,Aq.$

Man filtrirt die saure, geruchlose Lösung der Säure ab und lässt sie im luftleeren Raume (unter der Glocke der Luftpumpe) über concentrirter Schwefelsäure verdampfen, um sie zu concentriren. Sie kann so auf das specif. Gewicht 1,347 gebracht werden. Bei dem Versuche, sie über diesen Punkt zu concentriren, zerfällt die Säure in schweflige Säure, welche entweicht und in Schwefelsäure, welche in der Flüssigkeit zurückbleibt. In höherer Temperatur wird sie, selbst in verdünntem Zustande, auf gleiche Weise zersetzt; sie darf deshalb nicht in der Wärme verdampft werden. An der Luft nimmt die Säure, nach Heeren, nach und nach Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Salpetersäure, Chlor und Mangansuperoxyd oxydiren die Säure in höherer Temperatur ebenfalls zu Schwefelsäure.

Die Unterschwefelsäure-Salze, welche sehr leicht durch Wechselzersetzung des unterschwefelsauren Baryts und der Schwefelsäure-Salze anderer Basen erhalten werden können, und welche vorzugsweise von Heeren untersucht worden sind, sind sehr beständig, sowohl trocken als in Lösung; sie sind alle auflöslich in Wasser und gleichen in dieser Beziehung den Salpetersäure-Salzen. Beim Erhitzen bis zum Rothglühen geben sie schweflige Säure aus und es bleibt ein neutrales Schwefelsäure-Salz zurück (z. B. KaO, S_2O_5 giebt KaO, SO_3 und SO_2).

Weder die Unterschwefelsäure, noch ein Salz derselben erleiden irgend eine Anwendung, sie haben bis jetzt nur wissenschaftliches Interesse.

Die Abscheidung der Unterschwefelsäure aus dem Barytsalze auf angegebene Weise ist bemerkenswerth als Beispiel der Darstellung einer nicht flüchtigen Säure überhaupt. Flüchtige Säuren werden durch Destillation ihrer Salze mit stärkeren, nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen Säure gewonnen (Salpetersäure, Essigsäure); für die Darstellung der nicht flüchtigen, also nicht destillirbaren, aber in Wasser löslichen Säuren muss man zunächst Salze desselben darstellen, deren Basen leicht in eine

unlösliche Verbindung übergeführt, also auf diese Weise entfernt werden können. Die Basen Baryt, Kalk, Bleioxyd geben mit Schwefelsäure unlösliche oder doch schwerlösliche Salze (Seite 283); hat man daher ein Baryt-, Kalk- oder Bleioxyd-Salz einer Säure und giebt nun zu demselben Schwefelsäure, so entstehen unlöslicher resp. schwerlöslicher schwefelsaurer Baryt, schwefelsaurer Kalk oder schwefelsaures Bleioxyd und die Säure der Salze wird frei, und löst sich in dem vorhandenen Wasser. Die Base Kali giebt mit Kieselflusssäure ein unlösliches Salz, auch aus Kalisalzen können daher, mit Hülfe dieser Säure, andere Säuren abgeschieden werden und, wie später deutlich werden wird, lässt sich das Bleioxyd aus einem Salze auch durch Schwefelwasserstoff entfernen. Welches Salz zur Darstellung einer Säure auf diesem Wege gewählt wird, hängt davon ab, welches am leichtesten rein zu erhalten ist. Sehr lösliche, nicht oder doch nicht leicht krystallisirende Salze lassen sich von anderen Salzen, die gleichzeitig mit ihnen in Lösungen vorkommen, fast nie völlig trennen, lassen sich also nicht oder doch nur sehr schwierig rein erhalten; leicht und gut krystallisirende Salze, im Gegentheil, können durch Krystallisiren und Umkrystallisiren in der Regel völlig rein erhalten werden. Man wählt deshalb für die Darstellung der Säure solche Salze. In unserem Falle, bei der Unterschwefelsäure, ist der unterschwefelsaure Baryt das Salz, welches sich am besten zur Darstellung der Säure eignet, weil es eben sehr gut und sehr leicht in reinen Krystallen zu erhalten steht.

Das Aequivalent der Unterschwefelsäure und ihre Zusammensetzung lassen sich leicht durch eine Analyse des Barytsalzes ermitteln. 5 Grm. des getrockneten, entwässerten Salzes hinterlassen, durch Glühen zersetzt, 3,9225 Grm. schwefelsauren Baryt,. in diesem sind 2,5757 Grm. Baryt enthalten, und es bleiben also für Unterschwefelsäure in 5 Grm. des Salzes 2,4243 Grm., was die procentische Zusammensetzung 51,51 Baryt 48,49 Unterschwefelsäure ergiebt.

Berechnet man hieraus, wie viel Unterschwefelsäure auf 1 Aeq. Baryt, das ist auf 76,5 Baryt kommt, so erhält man die Zahl 72, welche das Aequivalent der Unterschwefelsäure darstellt, da man mit vollem Rechte in dem unterschwefelsauren Baryt auf 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. der Säure annehmen kann.

Das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff in der Säure ist auf folgende Weise zu finden. Behandelt man 5 Grm. des unterschwefelsauren Baryts mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme, so wird die Unterschwefelsäure vollständig in Schwefelsäure umgewandelt und es entsteht eine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt. Sammelt man diesen auf einem Filter und wägt man ihn, so zeigt sich, dass das Gewicht desselben 3,9225 Grm. beträgt, also genau gleich ist dem Gewichte des beim Glühen des Salzes zurückbleibenden schwefelsauren Baryts (siehe oben).

In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit ist aber ebenfalls noch Schwefelsäure enthalten, ein Beweis, dass der in dem unterschwefelsauren Baryt enthaltene Baryt nicht ausreicht, alle entstandene

Schwefelsäure zu binden. Fällt man aus dieser Flüssigkeit die Schwefelsäure durch ein Barytsalz und wägt man den so erhaltenen schwefelsauren Baryt, so findet sich dessen Menge genau der vorigen gleich, nämlich gleich 3,9225 Grm.

5 Grm. unterschwefelsaurer Baryt liefern also, auf diese Weise behandelt, im Ganzen 7,845 Grm. schwefelsauren Baryt. In diesem sind 1,0774 Schwefel enthalten (116,5 : 16 = 7,845 : x) und es bestehen daher die 2,4243 Grm. Unterschwefelsäure, in den 5 Grm. unterschwefelsauren Baryt (siehe oben), aus 1,0774 Grm. Schwefel und 1,3469 Grm. Sauerstoff. Das Aequivalent der Unterschwefelsäure ist zu 72 gefunden worden (siehe oben); darin sind hiernach 32 Schwefel und 40 Sauerstoff enthalten, was, wie man sieht 2 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff beträgt $\left(\frac{32}{16} = 2 \text{ und } \frac{40}{8} = 5\right)$. Die Formel für die Unterschwefelsäure ist S_2O_5.

Unterschweflige Säure.

Dithionige Säure. — Formel: S_2O_2. — Aequivalent: 48 oder 600. — In 100: Schwefel 66,67 Sauerstoff 33,33. — Die unterschweflige Säure ist nur in Salzen gekannt; sie zerfällt, bei den Versuchen sie aus den Salzen durch eine stärkere Säure abzuscheiden, in schweflige Säure und Schwefel:

$$S_2O_2 \text{ giebt } SO_2 \text{ und } S.$$

Wegen dieser Eigenschaft hielt man früher die Unterschwefligsäure-Salze für Verbindungen von Schwefligsäure-Salzen mit Schwefel, für geschwefelte Schwefligsäure-Salze. Thomson und Gay-Lussac muthmaassten zuerst, dass in ihnen eine eigenthümliche Säure enthalten sei, was später durch Herschel bestätigt wurde.

Unterschwefligsäure-Salze entstehen auf sehr manchfache Weise. Neutrales schwefligsaures Kali oder Natron werden in unterschwefligsaures Kali oder Natron verwandelt, wenn man ihre concentrirten Auflösungen — durch Sättigen einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron erhalten (Seite 243) — mit Schwefelblumen kocht, indem 1 Aequiv. Schwefel an die schweflige Säure tritt:

$$NaO, SO_2 \text{ und } S \text{ geben: } NaO, S_2O_2.$$

Zink und Eisen lösen sich in wässeriger schwefliger Säure unter gleichzeitiger Bildung von Schwefligsäure- und Unterschwefligsäure - Salzen (Seite 242).

Beim Kochen von Alkalilauge oder Kalkmilch mit Schwefel, beim Schmelzen von Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkalien mit Schwefel in nur mässig hoher Temperatur, entstehen neben Sulfureten der Metalle Unterschwefligsäure - Salze (Seite 228). Trägt man z. B. in siedende Natronlauge Schwefel ein, so lange sich derselbe noch löst, so entsteht

eine Auflösung von 2 Aequiv. fünffach Schwefelnatrium und 1 Aequiv. unterschwefligsaurem Natron:

$$3\,NaO \text{ und } 12\,S \text{ geben: } 2\,NaS_5 \text{ und } NaO, S_2O_2.$$

In der auf diese Weise entstandenen Auflösung kann das Sulfuret (das Schwefelmetall) auf verschiedene Weise ebenfalls in Unterschwefligsäure-Salz umgewandelt werden. Lässt man dieselbe an der Luft stehen, so erfolgt die Umwandlung allmälig durch den Sauerstoff der Luft und der überschüssig vorhandene Schwefel scheidet sich ab.

$$NaS_5 \text{ und } 3\,O \text{ geben } NaO, S_2O_2 \text{ und } 3\,S.$$

Die Umwandlung ist vollständig erfolgt, wenn die gelbe Farbe der Auflösung, die von dem Supersulfurete herrührt, verschwunden ist.

Auf gleiche Weise ändern sich auch die übrigen Schwefelungsstufen des Kaliums oder Natriums in unterschwefligsaures Kali oder Natron um, wenn man ihre Auflösungen der Einwirkung der Luft aussetzt. Das Zweifach-Schwefelkalium und Schwefelnatrium enthalten gerade so viel Schwefel als zur Bildung von Unterschwefligsäure-Salz erforderlich ist, die Umwandlung erfolgt deshalb bei ihnen ohne Ausscheidung von Schwefel:

$$NaS_2 \text{ und } 3\,O \text{ geben } NaO, S_2O_2.$$

In dem Einfach-Schwefelkalium und Schwefelnatrium ist nicht hinreichend Schwefel enthalten; sie liefern zugleich Kohlensäure-Salz, indem die Hälfte des Kalis oder Natrons sich mit der Kohlensäure der Luft vereinigt:

$$2\,NaS \text{ und } 4\,O \text{ geben: } NaO, S_2O_2 \text{ und } NaO, CO_2.$$

Die Umwandlung der Sulfurete, in der fraglichen Auflösung, in Unterschwefligsäure-Salz kann ferner mittelst schwefliger Säure oder deren Salze bewerkstelligt werden. Leitet man z. B. in die Auflösung Schwefligsäuregas oder setzt man nach und nach eine Lösung des betreffenden Schwefligsäure-Salzes zu derselben, bis zur vollständigen Entfärbung, so scheidet sich eine beträchtliche Menge Schwefel aus und sie enthält dann nur Unterschwefligsäure-Salz:

$$2\,NaS_5 \text{ und } 3\,SO_2 \text{ können geben: } 2\,(NaO, S_2O_2) \text{ und } 9\,S.$$

Auf gleiche Weise werden auch die niederen Schwefelungsstufen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle in Unterschwefligsäure-Salze übergeführt, natürlich unter Ausscheidung einer entsprechend geringeren Menge Schwefel: z. B.

$$2\,NaS \text{ und } 3\,SO_2 \text{ können geben: } 2\,(NaO, S_2O_2) \text{ und } S$$

$$\text{oder } 2\,BaS \text{ und } 3\,SO_2 \text{ können geben: } 2\,(BaO, S_2O_2) \text{ und } S.$$

Wie die Bildung des Unterschwefligsäure-Salzes hierbei vor sich geht, ist noch nicht mit Sicherheit erkannt. Ich sagte in der vorigen Auflage des Werks, dass wahrscheinlich die schweflige Säure auf die Sulfurete wie jede andere Säure wirke, dass sie nämlich Schwefligsäure-Salze bilde unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, und dass der, durch die Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure abgeschiedene Schwefel an das Schwefligsäure-Salz trete (siehe oben). Langlois

(Pharmaceutisches Centralblatt 1845. S. 801.) bestätigt, dass die Reaction so erfolge, nämlich:

$2 BaS$ und $3 SO_2$ und $2 HO$ geben zuerst: $2 (BaO, SO_2)$ und $2 HS$ und SO_2;
dann: $2 (BaO, SO_2)$ und $3 S$ und $2 HO$;
endlich: $2 (BaO, S_2O_2)$ und $2 HO$ und S.

Dass durch Wechselwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff Pentathionsäure gebildet wird, war zu jener Zeit noch nicht bekannt; es ist daher jetzt wahrscheinlich, dass anfangs auch Pentathionsäure entsteht, welche sich aber in der stark alkalischen Flüssigkeit zu unterschwefliger Säure umsetzt, wenigstens beobachtete Ludwig die Bildung von Pentathionsäure beim Erwärmen von wässeriger schwefliger Säure mit Wasserstoffsupersulfid (Archiv für Pharmacie Bd. 51, S. 277). Ein Ueberschuss von schwefliger Säure muss bei dem Processe vermieden werden, weil er die Entstehung von Trithionsäure-Salz veranlasst (siehe Trithionsäure).

Endlich kann die Umwandlung des Sulfurets in Unterschwefligsäure-Salz auch durch chromsaures Kali herbeigeführt werden. Tröpfelt man z. B. in die durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel entstandene Auflösung von unterschwefligsaurem Kali und Fünffach-Schwefelkalium, eine ebenfalls heisse Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali, so entsteht, unter Ausscheidung von Chromoxyd, aus dem Schwefelkalium unterschwefligsaures Kali und es wird Kali in der Flüssigkeit frei:

$2 (KaS_5)$ und $4 (KaO, 2 CrO_3)$ geben: $5 KaO, S_2O_2$ und $4 Cr_2O_3$ und KaO.

Die Auflösung des Chromsäuresalzes muss nach und nach in kleinen Portionen zugesetzt werden und man muss mit dem Zusetzen einer neuen Portion derselben jedesmal so lange warten, bis das ausgeschiedene Chromoxyd eine rein grüne Farbe angenommen hat (Döpping, Kessler Pogg. Annalen, Bd. 74, S. 275).

Das Specielle der Bereitung der Unterschwefligsäure-Salze auf den angegebenen Wegen wird bei den betreffenden Basen mitgetheilt werden, da es hier nur Zweck ist, die Art und Weise der Entstehung der Säure zu erklären (siehe namentlich: unterschwefligsaures Kali und unterschwefligsaures Natron).

Die Unterschwefligsäure-Salze sind leicht von den Salzen der anderen Säuren des Schwefels zu unterscheiden. Giebt man nämlich zu einer Auflösung eines Unterschwefligsäure-Salzes eine der stärkern Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure, so bleibt die Auflösung im ersten Augenblicke klar und geruchlos, aber sehr bald trübt sie sich, Schwefel fällt nieder und der Geruch lässt erkennen, dass schweflige Säure entstanden ist. Die durch die stärkere Säure freigemachte unterschweflige Säure kann nämlich, wie schon oben gesagt, im freien Zustande (als Hydrat) nicht bestehen, sondern zerfällt in Schwefel und schweflige Säure: S_2O_2 giebt SO_2 und S. Dies ist das charakteristische, das unterscheidende Verhalten der Salze.

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich in Wasser; auch das

Kalksalz und Strontiansalz sind leicht löslich, aber das Barytsalz ist unlöslich oder doch sehr schwerlöslich, desgleichen das Bleioxydsalz. In allen Salzen wird die Säure bei Glühhitze zerstört, in einer geglühten Masse kann sich daher nie ein Unterschwefligsäure-Salz finden. Die Zersetzungsproducte, welche die Salze beim Erhitzen geben, sind nach der Base des Salzes verschieden. Aus den Alkalisalzen entsteht ein Gemenge von Schwefelsäure-Salz und Schwefelmetall: 4 (KaO, S_2O_2) geben: $3 KaO, SO_3$ und KaS_5; andere Salze geben Schwefel und Schwefelwasserstoff aus, mit Zurücklassung von Schwefelsäure-Salzen und Schwefelmetallen. Selbst die siedenden Lösungen der Salze entwickeln Schwefelwasserstoff, indem zugleich Schwefelsäure-Salz entsteht (Pelouze).

Zinnchlorür bringt in den Auflösungen der Salze sogleich einen braunen Niederschlag hervor; Kupferoxydsalzlösungen verursachen anfangs keine Reaction, beim Kochen aber entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer und die Lösung enthält dann Schwefelsäure-Salz. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxyd einen reichlichen, citrongelben Niederschlag (Wackenroder); salpetersaures Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der schnell gelb, dann braun, dann schwarz wird (Schwefelsilber). — Die Auflösungen der Alkalisalze lösen frisch gefälltes Chlorsilber und Jodsilber zu einer süss schmeckenden Flüssigkeit auf.

Bei Behandlung mit Salpetersäure geben diejenigen Unterschwefligsäure-Salze, welche man für die neutralen nimmt, zweifach Schwefelsäure-Salze oder neutrale Schwefelsäure-Salze und soviel Schwefelsäure im freien Zustande als das Schwefelsäure-Salz gebunden enthält. Dies beweist, dass die Formel für die Säure nicht SO, sondern, wie angegeben, S_2O_2 ist. Wollte man der Säure die Formel SO geben, so würde z. B. das Barytsalz: $BaO, S_2O_2 + HO$, welches völlig den Charakter eines neutralen Salzes besitzt, zu einem sauren Salze, zu: $BaO, 2 SO + HO$. Chlorgas zersetzt die Salze in verdünnten Lösungen auf gleiche Weise, wie Salpetersäure.

Das Aequivalent der unterschwefligen Säure und das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff in derselben lässt sich durch Verwandlung des trocknen Barytsalzes in schwefelsauren Baryt und Schwefelsäure mittelst heisser, concentrirter Salpetersäure und Bestimmung der Menge des Baryts und des Schwefels eben so ermitteln, wie bei der Unterschwefelsäure besprochen (S. 303).

Kocht man eine mit Quecksilbercyanid (Cyan-Quecksilber) vermischte Auflösung eines Unterschwefligsäure-Salzes, — zu der man tropfenweise, während des Kochens, Salpetersäure zusetzt, so lange noch dadurch ein gelber Niederschlag entsteht, — bis der Niederschlag schwarz geworden ist, so sind, unter Entweichen von Cyanwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Schwefelquecksilber (HgS) entstanden:

S_2O_2 und HO und HgCy geben: SO_3 und HgS und HCy.

Aus der Menge des Schwefels in der Schwefelsäure und in dem Schwefelquecksilber erfährt man die Menge des Schwefels in der unterschwefligen Säure (Kessler, Pogg. Annal. Bd. 74, S. 269, siehe das Ausführlichere bei Trithionsäure).

Das unterschwefligsaure Natron, welches mit Krystallisationswasser leicht in grossen Krystallen anschiesst ($NaO, S_2O_2 + 5 HO$), erleidet eine ausgedehnte Anwendung in der Daguerreotypie und Photographie, zur Entfernung des Jodsilbers von den Silberplatten und aus dem Papiere, so wie zur Darstellung der Goldlösung, welche zum Vergolden der Daguerreotypen dient. Es wird ferner in der Technik benutzt, um aus mit Chlor gebleichten Waaren den letzten Rückhalt von Chlor zu beseitigen (Antichlor). Der Physiker gebraucht es, um die latente Wärme der Flüssigkeiten zu zeigen, indem es, in einem Glaskölbchen geschmolzen, ruhig stehend, bis auf die Temperatur der Luft erkalten kann, ohne zu erstarren, dann aber, bei Berührung mit einem festen Körper, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung starr wird (Böttger. Siehe Bd. I). Dem Chemiker könnte es zur Unterscheidung von Baryt und Strontian dienen, indem die Lösungen der Salze der ersteren Base dadurch gefällt werden, die der letzteren nicht.

Koene betrachtet die unterschweflige Säure als Schwefelsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Schwefel ersetzt ist, als Oxysulfo-Schwefelsäure: SO_2S oder $\overset{\cdot\cdot\prime}{S}$ (Pogg. Annal. Bd. 63, S. 275).

Trithionsäure.

Geschwefelte Unterschwefelsäure, (*Acide hyposulfurique sulfuré*); Schwefelunterschwefelsäure, *Acide sulfhyposulfurique* (Langlois); Niederschwefelsäure (Gmelin). — Formel: S_3O_5. — Aequivalent 88 oder 1100. — In 100: Schwefel 54,54, Sauerstoff 45,46.

Die Trithionsäure ist im Jahre 1842 von Langlois entdeckt worden (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 28, S. 461). Sie unterscheidet sich von der unterschwefligen Säure, mit welcher sie anfangs von Langlois verwechselt wurde, sogleich dadurch, dass sie, durch eine stärkere Säure aus ihren Salzen abgeschieden, im freien, wasserhaltigen Zustande einige Zeit bestehen kann, gehört aber doch zu den äusserst leicht zersetzbaren Verbindungen. Die neueste Arbeit über die Säure und ihre Salze ist von Kessler (Pogg. Annal. Bd. 74, S. 250).

Das Kalisalz der Säure wurde von Langlois zuerst auf folgende Weise gewonnen. Er digerirte eine concentrirte Auflösung von zweifach schwefligsaurem Kali ($KaO, 2 SO_2$) — wie sie durch Einleiten von Schwefligsäuregas in eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali, bis die Flüssigkeit nach schwefliger Säure riecht, erhalten wird — mit Schwefelblumen bei einer den Siedpunkt nicht erreichenden Temperatur, am besten bei 50 bis 60° C. so lange, bis die gelbe Färbung, welche sie bald annahm, vollständig wieder verschwunden war,

als sicheres Zeichen der vollendeten Bildung des Salzes. Beim Erkalten der warm filtrirten Lösung schieden sich, unter Ablagerung von Schwefel, Krystalle des Salzes, gemengt mit ein wenig schwefelsaurem Kali, aus, welche durch Auflösen in der möglichst kleinsten Menge erwärmtem Wasser und Filtriren der Lösung rein erhalten wurden. Er verfuhr also im Allgemeinen wie zur Darstellung von unterschwefligsaurem Kali, nur mit dem Unterschiede, dass die Temperatur niedriger gehalten wurde.

Die Art und Weise der Entstehung des trithionsauren Kalis auf diesem Wege ist noch nicht genau erkannt. Giebt man zu, dass zugleich unterschwefligsaures Kali gebildet wird, so lässt sich der Process wie folgt darstellen:

$$3\,(KaO,\ 2\,SO_2) \text{ und } 2\,S \text{ geben: } 2\,(KaO,\ S_3O_5) \text{ und } KaO,\ S_2O_2.$$

Das gleichzeitige Auftreten des schwefelsauren Kalis ist dann Folge secundärer Zersetzung. Bemerkt zu werden verdient, dass 2 Aeq. zweifach schwefligsaures Kali die Elemente von 1 Aeq. trithionsaurem und 1 Aeq. schwefelsaurem Kali enthalten $2\,(KaO,\ 2\,SO_2) = KaO,\ S_3O_5$ und $KaO,\ SO_3$ (Pelouze).

Plessy hat gezeigt, das trithionsaures Kali bei der Einwirkung von Schwefligsäuregas auf eine Auflösung von unterschwefligsaurem Kali gebildet wird. Man stellt sich eine höchst concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kali auf die Weise dar, dass man in Wasser, welches mit $^1/_8$ Alkohol gemengt ist, so lange von diesem Salze einträgt, bis sich der Alkohol ausscheidet. Durch diese Lösung leitet man nun, bei 25 bis 30° C., einen Strom Schwefligsäuregas und setzt von Zeit zu Zeit wieder etwas Unterschwefligsäure-Salz hinzu, die Temperatur immer auf der angegebenen Höhe haltend. Wenn die Flüssigkeit gelb wird und nach schwefliger Säure riecht, hört man mit dem Einleiten des Gases auf und stellt sie hin bis sie entfärbt wird, nicht mehr nach schwefliger Säure riecht und reichlich Krystalle abgesetzt hat. Lässt sich die Flüssigkeit nun mit dem Alkohol mischen, so muss man aufs Neue unterschwefligsaures Kali darin lösen und schweflige Säure hindurchleiten, wenn man noch mehr Krystalle erhalten will. Sämmtliche Krystalle löst man schliesslich in Wasser von 60 bis 70° C. auf, filtrirt die Lösung von dem Schwefel ab, versetzt sie mit $^1/_8$ ihres Volumens Weingeist von 84%, erwärmt etwas und überlässt sie dann sich selbst, wo reine Krystalle anschiessen. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$2\,(KaO,\ S_2O_2) \text{ und } 3\,SO_2 \text{ geben } 2\,(KaO,\ S_3O_5) \text{ und } S.$$

Anstatt der Auflösung von unterschwefligsaurem Kali kann auch eine Lösung von Schwefelkalium genommen werden, wobei zuerst unterschwefligsaures Kali entsteht (Seite 305). Bemerkenswerth ist, dass nicht trithionsaures Natron entsteht, wenn man die entsprechenden Natriumverbindungen anwendet. Ausser dem Kalisalze ist nur noch das Barytsalz gekannt.

Das trithionsaure Kali krystallisirt in vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen, die schwach salzig und bitter schmecken, und sich

in Wasser leicht, nicht in Weingeist lösen. Es ist wasserfreies Salz: KaO, S_3O_5. Die Lösung, welche neutral reagirt, wird in höherer Temperatur zersetzt; schweflige Säure entweicht, Schwefel fällt nieder und die Flüssigkeit enthält dann schwefelsaures Kali. Dieselbe Zersetzung erleidet das trockne Salz beim Erhitzen über 125° C.; es giebt schweflige Säure und Schwefel aus, und schwefelsaures Kali bleibt zurück, wodurch es sich von dem unterschwefligsauren Kali unterscheidet.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig auf das Salz, Schwefel und schweflige Säure treten auf. Beim Kochen des trocknen Salzes mit Salzsäure bemerkte Kessler auch das Entweichen von Schwefelwasserstoff. Salpetersäure wirkt ebenfalls sehr heftig ein. Chlorgas verwandelt die Säure, in verdünnter Lösung des Salzes, vollständig in Schwefelsäure (S_3O_5 und 4 Cl und 4 HO geben 3 SO_3 und 4 HCl).

Aus der Lösung des trithionsauren Kalis kann durch Ueberchlorsäure (Langlois) oder Kieselflusssäure (Kessler) das Kali als schwerlösliches überchlorsaures Kali oder unlösliches Kieselfluorkalium gefällt und auf diese Weise eine Lösung der Säure (des Säurehydrats) erhalten werden. Sie ist farblos, geruchlos, schmeckt sauer, zugleich etwas herbe und bitter. Versucht man sie im Vacuo über Schwefelsäure zu concentriren, so findet, selbst bei Eiskälte, eine wenigstens theilweise Zersetzung statt; es entweicht schweflige Säure und Schwefel scheidet sich aus. In der Wärme zerfällt die Säure in der Lösung rasch in schweflige Säure, Schwefel und Schwefelsäure. Chlorsäure und Jodsäure, welche ohne Wirkung auf das Kalisalz sind, reagiren stark auf die freie Säure (Langlois, Kessler).

Wird zu der Lösung der Säure schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschuss gesetzt und erhitzt, so zersetzt sich die Säure augenblicklich vollständig unter Abscheidung von Schwefelkupfer. — Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in der Lösung der Säure und deren Salze sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber. — Queksilberchlorid fällt die Lösung der Säure und deren Salze weiss. — Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der Lösung der Säure und deren Salze einen weissen Niederschlag, der sehr schnell schwarz wird. — Quecksilbercyanid bringt in der Lösung der Säure und deren Salze allmälig einen gelben Niederschlag hervor, der in der Kälte in wenigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird.

S_3O_5 und HO und HgCy geben: 2 SO_3 und HgS und HCy.

Kocht man die Säure oder ihre Salze mit Aetzkali, so entstehen schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali: 2 (KaO, S_3O_5) und 3 KaO geben: 4 (KaO, SO_2) und KaO, S_2O_2 (Fordos und Gélis; Annales de Chimie Bd. 28 Seite 451). Nach Kessler werden schwefelsaures und unterschwefligsaures Kali gebildet (u. a. a. O.).

Das Aequivalent der Trithionsäure, so wie ihre Zusammensetzung lassen sich auf verschiedene Weise ermitteln. Das Kalisalz zerfällt, wie oben gesagt, beim Erhitzen in schwefelsaures Kali, schweflige Säure und

Schwefel. Langlois erhielt aus 100 des Salzes 64,36 schwefelsaures Kali, 23,76 schweflige Säure und 11,88 Schwefel. Diese Zahlen entsprechen gleichen Aequivalenten der Körper, woraus sich die Zusammensetzung S_3O_5 ergiebt, $KaO, S_3O_5 = KaO, SO_3$ und SO_2 und S. — In der verdünnten Auflösung des Kalisalzes wird die Säure, wie ebenfalls schon oben angegeben, durch Chlorgas vollständig in Schwefelsäure umgewandelt; die Menge der Schwefelsäure, welche dabei gebildet wird und welche durch Baryt zu ermitteln steht, ist dreimal so gross als die Menge der Schwefelsäure, welche das schwefelsaure Kali enthält, das beim Erhitzen des Salzes zurückbleibt. Auch hieraus ergiebt sich, dass in der Säure auf 1 Aequ. Kali 3 Aequ. Schwefel enthalten sind. Wird das absorbirte freie Chlor durch Schütteln mit Quecksilber entfernt, so kann man dann mittelst salpetersaurem Silberoxyd die Menge der Salzsäure bestimmen, welche sich bei der Oxydation gebildet hat und deren Chlorgehalt das Aequivalent ist für den aufgenommenen Sauerstoff. 100 des Salzes gaben nach Langlois 410 Chlorsilber, entsprechend 22 Sauerstoff. 250 schwefelsaurer Baryt, welche von 100 Salz, nach der Oxydation mittelst Chlor, erhalten wurden, enthalten 86 Schwefelsäure und diese bestehen aus 34,5 Schwefel und 51,5 Sauerstoff. Zieht man von dieser Menge Sauerstoff diejenige ab, welche das Wasser durch Vermittlung des Chlors geliefert hat, nämlich 22, so bleiben 29,5 Sauerstoff als die Menge, welche in der Säure des Salzes mit 34,5 Schwefel verbunden ist. 34,5 Schwefel auf 29,5 Sauerstoff entsprechen aber dem Verhältnisse von 48 Schwefel auf 40 Sauerstoff, das ist von 3 Aeq. Schwefel auf 5 Aeq. Sauerstoff.

Der von Kessler zur Bestimmung der Zusammensetzung der Trithionsäure, so wie der Tetrathionsäure und Pentathionsäure, also der Polythionsäuren überhaupt eingeschlagene Weg gründet sich darauf, dass diese Säuren von manchen Metalloxydsalzen beim Kochen so zerlegt werden, dass nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und eventuell auch freier Schwefel entstehen. Ermittelt man nun die in der Lösung entstandene Menge Schwefelsäure und die im Niederschlage enthaltenen Mengen von Schwefel und Metall, so hat man die Elemente zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs der angewandten Polythionsäure. Indem es für die Berechnung ganz gleichgültig ist, in welchem Aequivalent-Verhältnisse Metall und Schwefel in dem Niederschlage enthalten sind, kann man das Metall, in so fern es aus dem Oxyd, oder einer entsprechenden Verbindung, z. B. Chlorid oder Cyanid, entstanden ist, als reducirt betrachten und annehmen, der Sauerstoff, welcher ursprünglich damit verbunden war oder welcher durch Wasserzersetzung geliefert wurde, (so bei Chlorid und Cyanid), sei dazu verwendet worden, einen Theil der Polythionsäure in Schwefelsäure zu verwandeln, während der andere Theil derselben sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. Man hat also nur eine dem gefundenen Metalle aequivalente Menge von Sauerstoff von dem Sauerstoff

der in der Lösung gefundenen Schwefelsäure abzuziehen, um den Sauerstoff der Polythionsäure zu erfahren. Am besten eignet sich zu dieser Zerlegung Quecksilbercyanid, Hg Cy, von welchem die Polythionsäuren resp. deren Salze schnell und vollständig zerlegt werden, wenn man sie in einem kleinen, langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidlösung kocht, bis der anfangs erzeugte gelbe Niederschlag schwarz und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist (Pogg. Annalen Bd. 74. Seite 268; siehe auch schon oben Seite 307).

1,1472 Grm. trithionsaures Kali hinterliessen beim Glühen 0,7363 Grm. schwefelsaures Kali, was einem Gehalte von 34,71 Proc. Kali in dem Salze entspricht.

0,9295 Grm. des Salzes mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben in der filtrirten Flüssigkeit 1,6108 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,5524 Grm. Schwefelsäure. Der Niederschlag von Schwefel und Quecksilber wog 0,8018 Grm. Derselbe wurde, sammt dem Filter, in einem Kolben mit concentrirter Salpetersäure übergossen, damit erwärmt, bis das Filter zerstört war, hierauf mit Salzsäure bis zur Auflösung des Schwefelquecksilbers und endlich mit chlorsaurem Kali bis zur vollständigen Lösung des Schwefels erhitzt und in der Lösung die Schwefelsäure durch ein Barytsalz bestimmt. Es wurden 0,8016 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, welche 0,110 Grm. Schwefel anzeigen, so dass also für Quecksilber 0,6918 Grm. bleiben (0,8018 — 0,1100 = 0,6918), welche 0,0553 Grm. Sauerstoff entsprechen (1 Aeq. Quecksilber [100] entspricht 1 Aeq. Sauerstoff [8] = 0,6918 : 0,0553).

Als Gesammtmengen des Schwefels und des Sauerstoffs ergaben sich also:

S = 0,2210 Grm. + 0,1100 Grm. = 0,3310 Grm. = 35,6 Proc. des Salzes
O = 0,3314 Grm. — 0,0553 Grm. = 0,2761 Grm. = 29,7 Proc. des Salzes.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ist hiernach:

Kali	34,71	
Schwefel	35,60	65,3 Trithionsäure
Sauerstoff	29,70	

Berechnet man daraus die Menge des Schwefels und Sauerstoffs, welche auf 1 Aeq. Kali, das ist 47,2 Kali, kommt, so erhält man:

Kali	47,2
Schwefel	48,1
Sauerstoff	40,1

48,1 Schwefel sind aber 3 Aeq. Schwefel und 40,1 Sauerstoff sind 5 Aeq. Sauerstoff, denn $\frac{48,1}{16} = 3$ und $\frac{40,1}{8} = 5$. Die Trithionsäure enthält also auf 3 Aeq. Schwefel 5 Aeq. Sauerstoff und das Kalisalz ist $KaO, S_3 O_5$.

Weder die Trithionsäure noch ein Trithionsäure-Salz erleiden bis jetzt irgend eine Anwendung.

Tetrathionsäure.

Doppeltschwefelunterschwefelsäure, *Acide hyposulfurique bisulfuré* (Fordos und Gélis). Tiefschwefelsäure (Gmelin) — Formel: S_4O_5 — Aequivalent: 104 oder 1300. — In 100: Schwefel 61,54, Sauerstoff 38,46.

Die Tetrathionsäure ist sowohl in Salzen als auch im freien Zustande (als Lösung des Hydrats) gekannt; sie hat sogar im letzteren Zustande eine grössere Beständigkeit, als in den Salzen, da starke Basen sehr leicht die Bildung von Trithionsäure-Salz, unter Ausscheidung von Schwefel veranlassen. Sie verhält sich in dieser Beziehung gerade entgegengesetzt der Trithionsäure und unterschwefligen Säure.

Die Tetrathionsäure wurde im Jahre 1843 von Fordos und Gélis entdekt (Journal für praktische Chemie Bd. 28 Seite 471). Geleitet durch die Thatsache, dass beim Eintragen von Jod in eine Auflösung eines Schwefligsäure-Salzes Schwefelsäure entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoffsäure (NaO, SO_2 und J und HO geben NaO, SO_3 und HJ), versuchten diese Chemiker auch die unterschweflige Säure in ihren Salzen durch Jod in Schwefelsäure umzuwandeln. Als sie unterschwefligsauren Baryt, in Wasser gerührt, mit Jod zusammenbrachten, entstand indess kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und eben so wenig wurde Schwefelsäure gebildet, als sie Jod in eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron eintrugen. Das Jod löste sich, die Flüssigkeit blieb farblos, wenn nicht ein Ueberschuss von Jod angewandt wurde, sie blieb auch neutral, und enthielt Jodnatrium, wie durch die bekannten Reagentien auf Jodüre leicht nachgewiesen werden konnte. Daraus war zu schliessen, dass der, in Folge der Bildung von Jodnatrium aus dem Natron deplacirte Sauerstoff an die unterschweflige Säure getreten war und damit zwar eine sauerstoffreichere Säure des Schwefels, aber nicht Schwefelsäure gebildet hatte. Das krystallisirte unterschwefligsaure Natron: NaO, $S_2O_2 + 5HO$ nahm ein wenig mehr als die Hälfte seines Gewichts Jod auf, ehe entstehende Färbung freies Jod anzeigte, dies entspricht 2 Aeq. des unterschwefligsauren Natrons auf 1 Aeq. Jod und hieraus schon ergiebt sich die Zusammensetzung der neu entstandenen Säure zu S_4O_5, denn 2(NaO, S_2O_2) und J geben NaJ und NaO, S_4O_5. Der Sauerstoff von 1 Aeq. Natron ist also zu 2 Aeq. unterschwefliger Säure getreten und hat damit die Tetrathionsäure gebildet (O und $S_4O_4 = S_4O_5$).

Wird in Wasser vertheiltes unterschwefligsaures Bleioxyd auf gleiche Weise mit Jod behandelt, so entstehen ebenfalls tetrathionsaures Bleioxyd und Jodblei, aber wegen der Unlöslichkeit des unterschwefligsauren Bleioxyds und des Jodbleis erfolgt die Zersetzung nur langsam bei mehrtägiger Einwirkung.

Das tetrathionsaure Bleioxyd ist zur Darstellung der Tetrathion-

säure weit geeigneter als das Barytsalz, weil das Bleioxyd als schwache Base, weit weniger als der Baryt, Veranlassung giebt zur Zersetzung der Säure in Trithionsäure und Schwefel. Man löst zur Bereitung der Säure 2 Thle. unterschwefligsaures Natron in vielem warmem Wasser, giesst die Lösung, unter beständigem Umrühren, in eine gleichfalls verdünnte, warme Lösung von 3 Thln. essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag von unterschwefligsaurem Bleioxyd mit vielem warmen Wasser aus, vermischt ihn, noch feucht, mit 1 Thl. Jod und rührt die zuerst breiartige Masse häufig um. Nach einigen Tagen ist Alles in Jodblei und eine Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd verwandelt, welches keine Spur von Trithionsäure-Salz enthält. Aus der abfiltrirten Lösung fällt man das Bleioxyd mit Schwefelsäure aus (Seite 303), und entfernt dann die etwa überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure durch Zusatz von ein wenig kohlensaurem Baryt. Die nun vollkommen reine Säure lässt sich im Wasserbade bedeutend concentriren. Man darf zur Zersetzung des Bleisalzes, anstatt der Schwefelsäure nicht Schwefelwasserstoff anwenden, wie es Fordos und Gélis empfehlen, weil das entstehende Schwefelblei aus der Tetrathionsäure schweflige Säure entwickelt und man daher die Säure mit Pentathionsäure gemischt, oder vielleicht letztere Säure allein erhält (Kessler, Pogg. Annalen Bd. 74, Seite 253 u. f.).

Die Tetrathionsäure ist nicht viel leichter zersetzbar als die Unterschwefelsäure, ihre Lösung lässt sich, wie gesagt, durch Verdampfen concentriren. Sie ist ungefärbt, geruchlos, schmeckt sehr sauer und röthet Lackmuspapier stark. In verdünnter Lösung kann sie gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, aber in concentrirter zersetzt sie sich, wie die Trithionsäure, in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel: S_4O_5 giebt SO_3 und SO_2 und S_2. Salzsäure und Schwefelsäure verändern die Säure in der Kälte nicht, erwärmt man aber eine mässig verdünnte Lösung der Säure mit Salzsäure, so findet Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf dieselbe, und auch Chlor ändert die Säure, in verdünnter Lösung, in Schwefelsäure um.

Die bis jetzt gekannten Salze der Tetrathionsäure sind alle leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Weingeist, so dass sie sich aus weingeistigen Flüssigkeiten abscheiden. In Lösung können viele durch Sättigen der Säure mit der betreffenden Base oder durch Wechselzersetzung der Lösung des Bleisalzes mit Lösungen der betreffenden Basen erhalten werden. Beim Eindampfen der Lösung werden sie aber meist zersetzt; bei den Salzen der stärkeren Basen veranlasst die Base die Bildung schwefelärmerer, in Salzen beständigerer Säuren. Vielleicht liessen sich diese Lösungen ohne Zersetzung eindampfen, wenn man etwas Säure im Ueberschuss zugäbe. Bei den Salzen der Basen, welche leicht Sauerstoff abgeben, entsteht Schwefelsäure-Salz und Schwefelmetall. Zur Darstellung der Salze in fester Form müssen deshalb meistens andere Wege ein-

geschlagen werden. — Tetrathionsauren Baryt erhält man in grossen tafelförmigen Krystallen, wenn man eine Tetrathionsäure von bekanntem Schwefelgehalte mit einer äquivalenten Menge von essigsaurem Baryt, in Wasser gelöst, vermischt und dann absoluten Alkohol zugiebt. Das Salz ist $BaO, S_4O_5 + 2HO$. — Das Bleisalz wird aus gemischten, concentrirten Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Tetrathionsäure durch Alkohol in glänzenden Blättchen gefällt. Es ist $PbO, S_4O_5 + 2HO$. — Das Kalisalz scheidet sich als feinkörniger Niederschlag aus, wenn man eine hinreichende Menge von Tetrathionsäure zu einer alkalischen Auflösung von essigsaurem Kali setzt. Löst man es in warmem Wasser und setzt man zu der Lösung so lange Alkohol, bis der jedesmal dadurch entstehende Niederschlag sich nur noch langsam wieder auflöst, so schiesst es beim Erkalten in grossen Krystallen an. Es ist KaO, S_4O_5, also wasserfreies Salz. Das trockne Salz erträgt eine Temperatur von 125° C. ohne Zersetzung zu erleiden, in höherer Temperatur giebt es schweflige Säure und Schwefel und es bleibt schwefelsaures Kali. Die Menge des Schwefels ist dabei, auf dieselbe Menge von Schwefelsäure berechnet, doppelt so gross, als bei dem trithionsaurem Kali, woraus sich ebenfalls die Zusammensetzung der Säure ergiebt. KaO, S_4O_5 giebt: KaO, SO_3 und SO_2 und $2S$.

Wird schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschuss zu Tetrathionsäure gegeben und damit erhitzt, so scheidet sich erst nach längerem Kochen ein brauner Körper aus. — Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in der Lösung sogleich einen gelben Niederschlag, der beim Kochen langsam schwarz wird; ist Trithionsäure beigemengt, so bewirken die ersten Tropfen des Regens einen grauen bis schwarzen Niederschlag. — Quecksilberchlorid bringt in der Säure allmälig einen gelblichen Niederschlag hervor (Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid). — Quecksilbercyanid erzeugt allmälig einen gelben Niederschlag, der in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird. In der Lösung der neutral reagirenden Salze entsteht keine Veränderung, erst nach einigen Tagen, beim Kochen aber sogleich, bildet sich ein schwarzer Niederschlag.

S_4O_5 und HO und $HgCy$ geben: $2\,SO_3$ und HgS und $2\,S$ und HCy. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der Säure einen gelben Niederschlag hervor, der sich aber sehr bald schwärzt. — Kocht man die Tetrathionsäure oder deren Salze mit Aetzkali, so entsteht, nach Kessler (a. a. O.), ausser schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali auch Schwefelkalium und essigsaures Bleioxyd erzeugt dann einen schwarzen Niederschlag. Nach Fordos und Gélis werden nur schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali gebildet: $2\,(KaO, S_4O_5)$ und $3\,KaO$ geben: $2\,(KaO, SO_2)$ und $3\,(KaO, S_2O_2)$, und findet das Auftreten von Schwefelsäure-Salz und Sulfuret nur statt, wenn das Tetrathionsäuresalz vorher schon verändert war (Annal. de Chim. Bd. 28, S. 210).

Die Zusammensetzung der Tetrathionsäure ergiebt sich schon aus

der Art und Weise ihrer Bildung und der Zersetzung des Kalisalzes beim Erhitzen (siehe oben). Sie ist indess auch direct und zwar auf verschiedenen Wegen ermittelt worden. 1 Grm. tetrathionsaurer Baryt, in 100 Grm. Wasser gelöst, lieferte durch Behandeln mit Chlorgas 0,589 Grm. schwefelsauren Baryt; die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Baryt noch 1,76 Grm. schwefelsauren Baryt, also noch dreimal so viel, was beweist, dass das Salz auf 1 Aeq. Base 4 Aeq. Schwefel enthält. Aus der, mittelst Quecksilber, vom Chlor befreiten Flüssigkeit wurden durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 5,175 Grm. Chlorsilber erhalten, was auf 4 Aeq. Schwefel 7 Aeq. Sauerstoff entspricht. Da zur Umwandlung von 4 Aeq. Schwefel in Schwefelsäure 12 Aeq. Sauerstoff nöthig sind, so ist es gewiss, dass das analysirte Salz 5 Aeq. Sauerstoff enthielt (Langlois).

Kessler ermittelte die Zusammensetzung genau auf dem, oben bei der Trithionsäure besprochenen Wege (Seite 311). Auch Fordos und Gélis haben einen Weg zur Ermittlung vorgeschlagen (Journ. für pract. Chem. Bd. 29, S. 283).

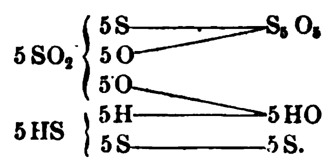
Weder die Tetrathionsäure, noch ein Salz der Säure erleiden bis jetzt Anwendung.

Pentathionsäure.

Dreifachschwefelunterschwefelsäure, *Acide hyposulfurique trisulfuré.* Formel: $S_5 O_5$. — Aequivalent 120 oder 1500. — In 100: Schwefel 66,66, Sauerstoff 33,34. —

Die Pentathionsäure ist im Jahre 1845 von Wackenroder entdeckt worden (Archiv für Pharm. Bd. 47, S. 272 und Bd. 48, S. 440). Sie reiht sich in ihrem Verhalten an die Tetrathionsäure, ist nämlich im freien Zustande eine sehr beständige Säure, wird aber durch Basen, namentlich die stärkern, äusserst leicht unter Abscheidung von Schwefel, zunächst in Tetrathionsäure umgewandelt, welche ihrerseits dann wieder sehr leicht in Trithionsäure übergeht (Seite 312). Diese Zersetzbarkeit in den Salzen ist so gross, dass ein völlig reines Pentathionsäure-Salz in fester Form noch nicht hat erhalten werden können. Die neueste Untersuchung über die Säure ist von Kessler (Pogg. Annalen Bd. 74, Seite 257).

Die Penthationsäure entsteht, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser auf einander wirken. Man leitet, zur Darstellung derselben, in eine concentrirte, wässerige Lösung von schwefliger Säure Schwefelwasserstoffgas, bis der Geruch einen Ueberschuss des letzteren erkennen lässt. Es scheidet sich Schwefel in beträchtlicher Menge aus und die Flüssigkeit enthält Pentathionsäure. Man kann annehmen, dass 5 Aeq. schweflige Säure und 5 Aeq. Schwefelwasserstoff sich zu 1 Aeq. Pentathionsäure und 5 Aeq. Wasser umsetzen unter Abscheidung von 5 Aeq. Schwefel.



Leitet man in die so entstandene verdünnte Lösung der Säure von Neuem Schwefligsäuregas, dann wiederum Schwefelwasserstoffgas und wiederholt man diese Operation, so erhält man eine concentrirtere Säure.

Die Säure ist von darin schwebendem, höchst fein zertheiltem Schwefel getrübt und wird durch Filtration allein nicht völlig klar. Um sie zu klären, schüttelt man sie, nach Wackenroder, mit Kupferdrehspähnen, welche durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirt worden sind, und entfernt dann die aufgenommene Spur Kupfer durch ein wenig Schwefelwasserstoff. Kessler giebt zu derselben frisch gefällten kohlensauren Baryt, bis zur Entfernung der in geringer Menge vorhandenen Schwefelsäure, wobei der entstehende schwefelsaure Baryt den Schwefel mit niederreisst. Die klare Säurelösung kann im Wasserbade bis zum specif. Gewicht 1,25 bis 1,3 eingedampft werden, ohne Zersetzung zu erleiden, die weitere Concentration muss bei gelinderer Wärme, zuletzt im Vacuo vorgenommen werden, wo man sie bei 22° C. bis auf das specif. Gewicht 1,6 bringen kann (Kessler).

Zersetzt man in Wasser gerührtes unterschwefligsaures Bleioxyd durch einen raschen Strom Schwefelwasserstoffgas und filtrirt man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwarzen Niederschlage (Schwefelblei und Schwefel) ab, so enthält dieselbe Pentathionsäure. Auf diesem Wege wurde die Säure schon vor Wackenroder von Persoz erhalten, aber nicht erkannt, sondern für unterschweflige Säure genommen (Pogg. Annal. Bd. 74 Seite 257). Das Auftreten der Pentathionsäure unter diesen Umständen erklärt sich jetzt leicht. Das Schwefelwasserstoffgas macht unterschweflige Säure frei, diese Säure zerfällt bekanntlich sogleich in schweflige Säure und Schwefel und die schweflige Säure wird durch den Schwefelwasserstoff, auf angegebene Weise, in Pentathionsäure verwandelt (Siehe unten).

Die Pentathionsäure ist farblos, geruchlos, schmeckt sauer und zugleich schwach bitter und röthet Lackmuspapier stark. Sie zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In concentrirtem Zustande in einer Retorte erhitzt, giebt sie Schwefelwasserstoff, dann schweflige Säure und im Rückstande findet sich Schwefelsäurehydrat, auf welchem braungelbe Schwefeltropfen schwimmen (Wackenroder). Eine mässig concentrirte Säure zeigt beim Erhitzen schwachen Geruch nach Schwefel, auf Zusatz von Salzsäure Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Säure; Schwefelsäurehydrat zersetzt die Säure unter Ausscheidung von Schwefel. Concentrirte Salpetersäure erzeugt

Schwefelsäure unter Ausscheidung von Schwefel; Chlorgas ändert sie ebenfalls in Schwefelsäure um.

Schwefelsaures Kupferoxyd, im Ueberschuss mit der Säure gekocht, veranlasst erst nach längerem Kochen die Ausscheidung eines braunen Körpers. Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in der Säure sogleich einen flockigen, eigelben bis citrongelben Niederschlag hervor, der beim Kochen nur langsam schwarz wird; ist der Säure Trithionsäure beigemengt, so entsteht zuerst ein grauer bis schwarzer Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt allmälig einen gelblichen Niederschlag, Quecksilbercyanid ebenfalls einen gelblichen Niederschlag, der in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird. Salpetersaures Silberoxyd giebt langsam einen gelben Niederschlag, der sehr bald braun und schwarz, zuletzt metallglänzend wird.

Setzt man zu der Säure schnell einen Ueberschuss von Ammoniak (wobei keine Ausscheidung von Schwefel stattfindet), und giebt man hierauf eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so entsteht schnell eine braune Färbung, die immer dunkler wird, bis sich zuletzt Schwefelsilber ausscheidet; eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid bringt in jener Flüssigkeit allmälig einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber hervor und Schwefelwasserstoff verursacht die Ausscheidung von Schwefel. Selbst geringe Mengen Pentathionsäure lassen sich nach Kessler, auf diese Weise neben Trithionsäure und Tetrathionsäure erkennen.

Giebt man zu Pentathionsäure etwas frisch gefälltes Schwefelblei, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach schwefliger Säure und die Flüssigkeit trübt sich. Lässt man daher bei der Darstellung der Penthationsäure nach Persoz (siehe oben) das Schwefelblei längere Zeit in der Flüssigkeit, so erfolgt Zersetzung derselben. Daraus erklärt sich, dass Pelouze auf diesem Wege nicht, wie Persoz, eine beständige Säure erhielt (Pogg. Annalen Bd. 74 Seite 257).

Es ist schon oben erwähnt worden, dass sich Salze der Pentathionsäure nicht darstellen lassen, weil die Basen die Bildung von, in Salzen beständigern, schwefelärmeren Säuren des Schwefels veranlassen. Neutralisirt man Pentathionsäure in der Kälte mit kohlensaurem Natron, wobei die von Schwefel getrübte Säure sich sogleich klärt und erhitzt man die klare Lösung zum Sieden, so entwickelt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff und es scheiden sich zähe, grüngelbe Flocken von Schwefel ab. Nach dem Filtriren trübt sich die Lösung abermals ein wenig von Schwefel, bleibt aber neutral und liefert beim Verdampfen Krystalle von unterschwefligsaurem Natron (Wackenroder). Kocht man die Säure mit Ueberschuss von Natron und Kali, so wird nur Unterschwefligsäure-Salz gebildet. Die Pentathionsäure verwandelt sich also bei der Einwirkung von starken Basen, durch Andersgruppirung ihrer Elemente in unterschweflige Säure:

$2(KaO, S_5O_5)$ und $3KaO$ geben: $5(KaO, S_2O_2)$.

Neutralisirt man die Säure nur zur Hälfte mit Kali, Natron oder Baryt und verdampft nun die Lösung, aus welcher sich Schwefel abscheidet, nachdem dieser abfiltrirt worden, so krystallisirt ein Salz, welches auf 9 Aeq. Schwefel 10 Aeq. Sauerstoff enthält, welches also wahrscheinlich ein Doppelsalz von Pentathionsäure-Salz und Tetrathionsäure-Salz ist (Tetrapentathionsäure-Salz nach Ludwig, Archiv für Pharmacie Bd. 51. Seite 259 u. f.). Aehnliche Salze oder nur Tetrathionsäure-Salze werden erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung der Säure mit essigsaurem Kali oder essigsaurem Baryt vermischt und dann Alkohol hinzusetzt (Kessler a. a. O.).

Die Anzahl der Aequivalente Schwefel in einem Aequivalente der Pentathionsäure wurde von Wackenroder auf die Weise ermittelt, dass er die wässerige Säure genau mit kohlensaurem Baryt und Aetzbaryt neutralisirte und in der entstandenen neutralen Lösung von pentathionsaurem Baryt die Menge des Baryts und des Schwefels bestimmte, die des letztern durch Umwandlung in Schwefelsäure mittelst Chlor oder nach Eindampfen der Lösung unter Zusatz von Kalihydrat mittelst rauchender Salpetersäure. Es ergab sich das Verhältniss von 1 Aeq. Baryt auf 5 Aeq. Schwefel (Archiv für Pharmacie Bd. 47, Seite 280). Später ermittelte Wackenroder auch das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff aus der Menge des Schwefels, welche bei der Bildung der Säure ausgeschieden wird (Archiv für Pharmacie Bd. 48, Seite 440).

Kessler schlug zur Erforschung der Zusammensetzung denselben Weg ein, welchen er bei der Trithionsäure und Tetrathionsäure für gleichen Zweck betreten hatte (siehe oben Seite 311; Pogg. Annalen Bd. 74, Seite 272). Es zeigte sich, dass die Säure bei der Behandlung mit Cyanquecksilber, in angegebener Weise, in 2 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Schwefelquecksilber und 2 Aeq. Schwefel zerfällt, woraus sich die Zusammensetzung ableiten lässt.

S_5O_5 und HO und $HgCy$ geben: $2SO_3$ und HgS und $2S$ und HCy.

Aus den Resultaten seiner Versuche ergiebt sich die folgende Tabelle über den Gehalt der Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Specif. Gew.	Wasserfr. Säure.	Wasser.
1,2334	32,1	67,9
1,3196	41,8	58,2
1,4735	56,0	44,0
1,5062	59,6	40,3.

Pentathionsäure und unterschweflige Säure (dithionige Säure) stellen ein höchst interessantes Beispiel desjenigen Falles von Isomerie dar, welchen man Polymerie nennt. Bei Säuren haben gleiche procentische Zusammensetzung, enthalten nämlich im gleichen Gewichte dieselben Mengen von Schwefel und Sauerstoff, aber die unterschweflige Säure besteht aus einer Gruppe von 2 Aeq. Schwefel und 2 Aeq. Sauerstoff (S_2O_2), während die Pentathionsäure aus

einer Gruppe von 5 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff gebildet ist (S_5O_5). Auch die Anordnung der Elemente in den Gruppen muss in beiden Säuren ganz verschieden sein, wie die verschiedene Zersetzung beim Kochen mit Cyanquecksilber beweist; die Säuren sind also nicht allein durch Polymerie, sondern auch durch M e t a m e r i e verschieden (Einleitung Seite LII).

Nur der mit der Wissenschaft noch gar nicht Vertraute kann die Frage thun, weshalb man der Säure die Formel S_5O_5 und nicht die Formel SO giebt, welche dasselbe Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff ausdrückt. Beim Sättigen der Säure mit Baryt entsteht, wie oben gesagt ist, eine völlig neutrale Lösung, also sicher die Lösung eines neutralen Salzes, in welchem man daher auf 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. Säure annehmen muss. Auf 1 Aeq. Baryt finden sich aber 5 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. der Säure muss daher 5 Aeq. Schwefel enthalten. Wollte man die Formel SO gelten lassen, so würden die völlig neutralen Lösungen der Salze zu Lösungen von fünffach sauren Salzen; das neutrale Barytsalz z. B. zu BaO, 5SO!

Schliesslich mögen noch die Schemata der Zersetzung, welche die unterschweflige Säure und die Polythionsäuren durch Einwirkung von Cyanquecksilber und starken Basen erleiden, vergleichend wiederholt werden.

S_2O_2	und HO	und HgCy	geben:	SO_2	und HgS			und HCy
S_3O_5	„ HO	„ HgCy	„	$2SO_2$	„ HgS			„ HCy
S_4O_5	„ HO	„ HgCy	„	$2SO_2$	„ HgS	und	S	„ HCy
S_5O_5	„ HO	„ HgCy	„	$2SO_2$	„ HgS	„	2S	„ HCy.

$2(KaO, S_5O_5)$	und 3KaO	geben:	$5(KaO, S_2O_2)$		
$2(KaO, S_4O_5)$	„ 3KaO	„	$3(KaO, S_2O_2)$	und	$2(KaO, SO_2)$
$2(KaO, S_3O_5)$	„ 3KaO	„	(KaO, S_2O_2)	„	$4(KaO, SO_2)$

Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid; hepatische Luft der Alten. — Formel: HS. — Aequivalent 17 oder 212,5. — In 100: Wasserstoff 5,88: Schwefel 94,12. — Aequivalentvolum: 2.

	berechnet.		
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas	0,1382	oder	0,125
$^1/_3$ Vol. (1 Aeq.-Vol.) Schwefeldampf	2,2113	„	2,000
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Schwefelwasserstoffgas	2,3495	oder	2,125

also berechnetes specifisches Gewicht $\frac{2,3495}{2} = 1,1747$ oder $\frac{2,125}{2} = 1,0625$.

Die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, welche den Namen Schwefelwasserstoff führt, ist ein Gas, das beim Faulen der schwefelhaltigen eiweissartigen Stoffe, so namentlich des Eiweisses selbst, auftritt und

dessen Geruch man deshalb als den Geruch nach faulenden Eiern bezeichnet. Es findet sich in der Natur in den sogenannten Schwefelwässern.

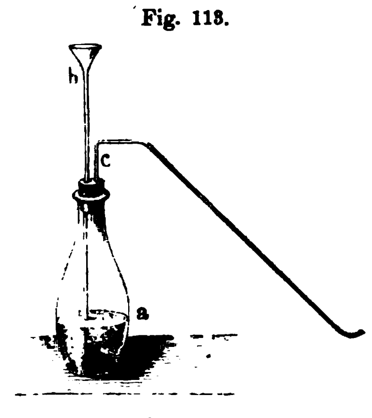
Die beiden Elemente lassen sich nicht direct mit einander verbinden, man kann Schwefel in Wasserstoffgas erhitzen, ohne dass sich Schwefelwasserstoff bildet.

Die Schwefelverbindungen (Sulfurete) derjenigen Metalle, welche in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure Wasserstoff deplaciren, welche sich in diesen Säuren also unter Entwickelung von Wasserstoffgas lösen (Eisen, Zink u. a.), lösen sich meistens ebenfalls in denselben; aber der freiwerdende Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel und entweicht als Schwefelwasserstoffgas. Darauf gründet sich die Darstellung des Gases.

Man benutzt dazu gewöhnlich Schwefeleisen (Fe S). Um dies zu erhalten, werden eiserne Nägel in einem hessischen Tiegel bis zum Weissglühen erhitzt und dann Stangenschwefel in Stücken nach und nach in solcher Menge darauf geworfen, dass der Inhalt des Tiegels völlig in Fluss kommt, als Zeichen der vollständigen Umwandlung des Eisens in Schwefeleisen, wonach man den Inhalt des Tiegels ausgiesst, am besten auf Sand, weil er sonst leicht in unzählig viele Tropfen zerstäubt. Man kann auch 3 Thle. Eisenfeilspähne mit 2 Thln. Schwefelpulver mengen und das Gemenge in einem Tiegel zwischen Kohlen erhitzen, wo die chemische Vereinigung der beiden Elemente unter Erglühen sehr leicht erfolgt und das Schwefeleisen als poröse, schwarze Masse erhalten wird. Sind die Eisenfeilspähne sehr fein, so verglimmt das an einer Stelle angezündete Gemenge von selbst durch die ganze Masse hindurch zu Schwefeleisen (Seite 34).

Zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases dienen Apparate, wie sie zur Entwickelung von Wasserstoffgas in Anwendung kommen (Seite 45 u. f.) Man übergiesst das, in erbsengrosse Stücke zerschlagene Schwefeleisen, in der Flasche *a* Fig. 118 mit Wasser, setzt den Kork mit der Trichterröhre *b* und dem Gasleitungsrohr *c* auf, und giesst dann durch die Trichterröhre concentrirte Schwefelsäure hinzu, — indem man die Vermischung der Säure mit dem Wasser durch Bewegen der Flasche herbeiführt —, bis lebhafte Gasentwickelung eintritt, was in Folge der stattfindenden Erwärmung sehr rasch geschieht. Soll das Gas über Wasser, in der pneumatischen Wanne aufgefangen werden, so wendet man am besten warmes Wasser an, welches wenig davon auflöst; will man es in einen Gasbehälter bringen,

Fig. 118.



so füllt man denselben mit Salzwasser, worin es ebenfalls weniger löslich ist als in reinem Wasser.

Das Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Zusammentreffen von Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure wird durch folgendes Schema verdeutlicht:

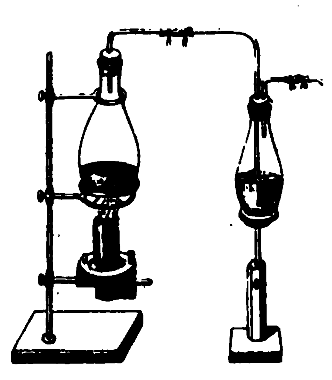
$$FeS \text{ und } HO, SO_3 \text{ und } HO \text{ geben: } HS \text{ und } FeO, SO_3 \text{ und } HO.$$

Das Vorhandensein von Wasser, zum Verdünnen der Säure, ist aus demselben Grunde nothwendig, aus welchem es bei der Entwickelung von Wasserstoffgas nothwendig ist; das Wasser muss das entstehende Eisensalz auflösen (Seite 47), concentrirte Schwefelsäure veranlasst nicht die Entwickelung des Gases.

Da das Schwefelwasserstoffgas, wie jedes andere Gas, welches sich unter Aufbrausen entwickelt, leicht Tropfen der Flüssigkeit mit fortreisst, so muss dasselbe vor seiner Anwendung gewöhnlich durch Wasser geleitet werden, wozu man ebenfalls die beim Wasserstoffgas angeführten Waschapparate anwenden kann (Seite 48, Fig. 30 und 31). Eine eigenthümliche Waschflasche für die häufige, man kann sagen tägliche Benutzung des Gases in den Laboratorien wird weiter unten besprochen und abgebildet werden.

Das mittelst Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure auf angegebene Weise entwickelte Schwefelwasserstoffgas enthält freies Wasserstoffgas, wenn dem angewandten Schwefeleisen metallisches Eisen beigemengt war, wie es immer der Fall ist, sobald Eisen und Schwefel nicht bis zum Schmelzen erhitzt wurden; indess ist diese Beimengung von Wasserstoffgas für die meisten Zwecke völlig ohne Nachtheil.

Fig. 114.



Anstatt der Schwefelsäure kann man zur Entwickelung des Gases auch Salzsäure anwenden (FeS und HCl geben: $FeCl$ und HS), aber es enthält dann Salzsäuredampf und muss deshalb jedenfalls gewaschen werden.

Schwefelwasserstoffgas ohne alle Beimengung von Wasserstoffgas erhält man durch Erhitzen von 1 Thl. gepulvertem Schwefelantimon (SbS_3, *Stibium sulfuratum nigrum* oder *Antimonium crudum* der Officinen) mit 5 Thln. concentriter Salzsäure in einer Gasentbindungsflasche (Figur 114). Das auf diese Weise entwickelte, durch Wasser geleitete und dann getrocknete Gas kann als völlig rein betrachtet werden. Die Wechselwirkung zwischen Schwefelantimon und Salzsäure wird durch folgendes Schema deutlich:

$$SbS_3 \text{ und } 3\,HCl \text{ geben: } SbCl_3 \text{ und } 3\,HS.$$

$$\text{oder } \begin{matrix} Sb\,S_3 \\ 3\,HCl \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} Sb\,Cl_3 \\ 3\,HS \end{matrix}$$

Nach Reinsch resultirt auch Schwefelwasserstoffgas beim Erhitzen von gleichen Theilen Schwefel und Rindertalg in einem Gasentbindungskolben.

Das Schwefelwasserstoffgas ist farblos und besitzt, wie schon gesagt, den höchst unangenehmen Geruch nach faulenden Eiern. Sein specifisches Gewicht wurde von Gay-Lussac und Thénard 1,1912 gefunden.

Enthält die Luft eines Zimmers nur höchst wenig Schwefelwasserstoffgas, so kann sie ohne Nachtheil eingeathmet werden, aber eine geringe Menge des reinen Gases bringt eingeathmet Ohnmacht hervor und selbst mit vieler Luft verdünnt, wirkt es nachtheilig. Faraday fand, dass Vögel in einer Luft starben, welche $^1/_{1500}$, und ein Hund in einer Luft, welche $^1/_{800}$ dieses Gases enthielt. Die Arbeiter, welche Cloaken zu reinigen haben, sind der Gefahr, durch das Gas erstickt zu werden, nicht selten ausgesetzt. Zur Beseitigung des Gases dienen Körper, welche zersetzend darauf wirken, namentlich Chlorkalk.

Das Gas ist höchst brennbar. Strömt es aus einer engen Oeffnung in die Luft, so verbrennt es mit blauer Flamme vollständig zu Wasser und schwefliger Säure, wird es aber in grösserer Menge in einem Cylinder entzündet, so scheidet sich gewöhnlich etwas Schwefel aus. Dies beweist, dass der Sauerstoff der Luft, wenn er einem, aus zwei brennbaren Elementen bestehenden Gase, in zur vollständigen Verbrennung unzureichender Menge zugeführt wird, zunächst das brennbarere der beiden Elemente, — in unserem Falle den Wasserstoff — verbrennt, eine Erscheinung, welche später bei den Kohlenwasserstoffen ausführlicher besprochen werden wird.

Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur ohngefähr $2^1/_2$ Vol. des Gases auf. Die Auflösung, welche als Schwefelwasserstoffwasser in den Labaratorien bei analytischen Versuchen häufig in Anwendung kommt, stellt man sich durch Einleiten des gewaschenen Gases in kaltes, sauerstoffgasfreies Wasser dar. Sie besitzt den Geruch des Gases und entlässt das Gas beim Erhitzen vollständig. Diejenigen Mineralwässer, welche man Schwefelwässer nennt, enthalten, wie oben erwähnt, Schwefelwasserstoffgas, indess selten mehr als $1^1/_2$ Proc. ihres Volumens; man erkennt sie leicht an dem Geruche. Alkohol nimmt das Gas in reichlicherer Menge als Wasser auf, absorbirt davon nämlich 6 Vol.

Durch Druck und Kälte lässt sich das Schwefelwasserstoffgas zur Flüssigkeit verdichten und bei — 85,5° C. wird es sogar in eine weisse, krystallinische Masse verwandelt. Faraday (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 56, Seite 156) giebt folgende Tabelle für die Tension des verflüssigten Gases.

Temperatur.	Atmosphären.	Temperatur.	Atmosphären.
— 70° C.	1,09	— 18,89° C.	5,96
— 50	2,00	— 3,33	6,36
— 40	2,86	+ 8,89	13,70
— 31	3,95	+ 11,11	14,6.

Bei 11,11° C. bedarf das Gas also ohngefähr eines Druckes von 15 Atmosphären um verflüssigt zu werden.

Der Schwefelwasserstoff gehört zu den sehr leicht zersetzbaren Verbindungen. Der Sauerstoff der Luft oxydirt den Wasserstoff desselben ziemlich schnell, es entsteht Wasser und Schwefel scheidet sich aus. Daher wird schwefelwasserstoffhaltige Luft bald wieder von selbst geruchlos und daher trübt sich Schwefelwasserstoffwasser, bei der Aufbewahrung in nicht völlig gefüllten Gefässen, namentlich wenn dieselben nicht gut verschlossen sind oder häufig geöffnet werden, sehr bald von ausgeschiedenem Schwefel und wird zuletzt zu reinem, völlig geruchlosem Wasser (HS und O geben: HO und S).

Chlor, Brom und Jod wirken auf ähnliche Weise zersetzend, aber weit energischer, sie entziehen dem Schwefel den Wasserstoff, indem sie sich mit diesem verbinden (HS und Cl geben: HCl und S; HS und J geben: HJ und S u. s. w.); daher wird der Geruch nach Schwefelwasserstoff in einem Zimmer augenblicklich zerstört, wenn man ein wenig Chlorgas in demselben verbreitet.

Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff leicht abgeben, zersetzen den Schwefelwasserstoff ebenfalls, indem sie den Wasserstoff oxydiren, so Jodsäure, Bromsäure, salpetrige Säure, Untersalpetersäure, chlorige Säure, unterchlorige Säure, Chromsäure und ähnliche. Bringt man ein wenig starke Salpetersäure in eine Flasche, worin sich Schwefelwasserstoffgas befindet, so ist die Oxydation des Wasserstoffs oft von einer schwachen Explosion begleitet, wenn man die Oeffnung der Flasche mit dem Finger verschliesst, um das Entweichen des Gases zu hindern. Eisenoxyd, in Lösungen, tritt ein Drittheil seines Sauerstoffs an den Wasserstoff ab und es entstehen Eisenoxydullösungen. Jodsaure Alkalien werden durch Schwefelwasserstoff in Jodmetalle verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelsäure (siehe Jodkalium). Schweflige Säure zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff, indem Pentathionsäure gebildet wird (siehe diese).

Mehrere Metalle z. B. Silber, Gold, Kupfer entziehen dem Schwefelwasserstoff den Schwefel, selbst bei gewönlicher Temperatur, sie verbinden sich mit dem Schwefel zu Schwefelmetallen und machen den Wasserstoff frei. Darauf beruht das Anlaufen der Silber- und Gold-Waaren, der Kupfergeschirre, wenn diese von schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen getroffen werden (z. B. aus Cloaken und Schwefelwässern). Auf der glänzenden Oberfläche der Metalle entsteht eine dünne Schicht Schwefelmetall. Je verschiedener die Farbe des entstandenen Schwefelmetalls von der Farbe des Metalls ist, desto mehr fällt die Wirkung des

Schwefelwasserstoffs in die Augen. Das Schwefelsilber ist dunkel schwarzbraun; das weisse glänzende Silber wird daher durch den leisesten Hauch, die geringste Spur Schwefelwasserstoff gebräunt, durch mehr geschwärzt. Selbst völlig frische Eier und mit Eiern abgerührte Suppe machen die silbernen Löffel anlaufen. Bei dem Golde ist wegen seiner Farbe das Anlaufen durch eine Spur Schwefelwasserstoff nicht so auffallend, es zeigt sich nur als eine Verdunklung der Farbe.

Man schützt Silberwaaren, plattirte Sachen und dergleichen vor dem Anlaufen, indem man sie mit einer Hülle umgiebt, die entweder undurchdringlich ist für Luft, oder die den Schwefelwasserstoff zersetzt, also unwirksam macht. Eine für Luft undurchdringliche Hülle ist Wachspapier, das ist mit Wachs getränktes Papier, eine Hülle der zweiten Art ist Papier, welchem man einen Anstrich von mit Bleiweiss vermischtem Kleister gegeben hat. Da Wolle, also auch Tuch, beim Liegen in längerer Zeit bemerkbare Mengen Schwefelwasserstoff ausdünstet, so schwärzen sich Silberwaaren, wenn man sie in Wolle gewickelt aufbewahrt und so schwärzen sich die Tressen auf gestickten Tuchkleidern, auch wenn man sie mit schützender Umhüllung umgeben hat, und zwar besonders leicht, wenn die Kleider in enge Behälter eingeschlossen sind. In luftigen, vor schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen geschützten Räumen wird nämlich die entstehende äusserst geringe Spur Schwefelwasserstoffgas von der Luft leicht weggeführt oder zersetzt. Der durch Anlaufen entstandene Ueberzug auf den Metallen, z. B. Silber lässt sich nur auf mechanische Weise, durch Putzen mit geschlämmter Kreide oder geschlämmtem Trippel beseitigen.

Auch das Quecksilber gehört zu den Metallen, welche den Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Man kann zwar Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber auffangen, aber allmälig entsteht Schwefelquecksilber und es bleibt reines Wasserstoffgas zurück. Dabei verändert das Gas sein Volumen nicht, ein Beweis, dass 1 Vol. desselben 1 Vol. Wasserstoffgas enthält (siehe unten).

Manche Metalle wirken nur in höherer Temperatur auf den Schwefelwasserstoff zersetzend. Erhitzt man z. B. Zinn in Schwefelwasserstoffgas, so entsteht, unter Licht und Wärmeentwickelung, Schwefelzinn und der Wasserstoff wird frei. Kalium und Natrium zerlegen nur die Hälfte des Gases auf diese Weise, es werden Schwefelkalium oder Schwefelnatrium (Kaliumsulfuret oder Natriumsulfuret) gebildet, welche sich mit der anderen Hälfte des Gases zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Schwefelnatrium verbinden (Ka und 2 HS geben: Ka S, HS und H).

Wenn Metalloxyde und Schwefelwasserstoff zusammentreffen, so wird die Bildung von Schwefelmetallen noch erleichtert, durch das Vereinigungsstreben des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur zersetzen sich daher fast alle Metalloxyde mit Schwefelwasserstoff zu Schwefelmetallen und Wasser (MO und HS geben: MS und HO). Diese Zersetzung der Metalloxyde durch Schwefelwas-

serstoff erfolgt auch in den Salzen der Metalloxyde, wenn die entstehenden Schwefelmetalle nicht von der hierbei freiwerdenden Säure zersetzt werden. Leitet man z. B. in die Lösung eines Kupferoxydsalzes Schwefelwasserstoffgas oder giebt man zu derselben Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer und die Säure des Salzes findet sich frei in der Flüssigkeit.

Enthält die Lösung z. B. schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol), so ist der Process:

$$CuO, SO_3 \text{ und } HS \text{ geben: } HO, SO_3 \text{ und } CuS.$$

Die Zersetzung erfolgt in angegebener Weise, wie gesagt, weil die freie Schwefelsäure, welche in die Flüssigkeit kommt, ohne Wirkung ist auf das entstehende Schwefelkupfer. Auch unlösliche Salze, in Wasser gerührt, lassen sich so durch Schwefelwasserstoff zersetzen, z. B. phosphorsaures Bleioxyd.

Leitet man aber in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) Schwefelwasserstoffgas, so findet keine Zersetzung statt; woher diese Verschiedenheit? Erfolgte die Zersetzung dieses Salzes wie die des schwefelsauren Kupferoxyds, so würde Schwefeleisen entstehen und freie Schwefelsäure in die Flüssigkeit kommen.

$$FeO, SO_3 \text{ und } HS \text{ geben: } HO, SO_3 \text{ und } FeS.$$

Nun geben aber, wie wir wissen, Schwefeleisen und verdünnte Schwefelsäure, durch Wechselzersetzung, Schwefelwasserstoff und schwefelsaures Eisenoxydul, — es ist dies ja der Weg zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases (Seite 321) — und weil also verdünnte Schwefelsäure und Schwefeleisen nicht neben einander bestehen können, so können sie natürlich auch in unserem Falle nicht entstehen, oder so wird die Bildung von Schwefeleisen mit seiner Zersetzung zusammenfallen*). Fügt man nun aber zu der Lösung Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge hinzu, welche die Säure neutralisiren, so erfolgt vollständige Ausscheidung des Eisens als Schwefeleisen, vorausgesetzt dass die Menge des von der Lösung absorbirten Schwefelwasserstoffs ausreichend ist. Dasselbe geschieht, wenn man, anstatt Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge, eine Lösung von Schwefelammonium**) (Schwefelwasserstoff-Ammoniak) oder Schwefelkalium anwendet, indem dann die Säure von dem Ammoniumoxyd oder Kali gebunden wird; nämlich.

$$FeO, SO_3 \text{ und } AmS \text{ geben: } AmO, SO_3 \text{ und } FeS.$$

Ist die Säure des Eisensalzes nicht Schwefelsäure, sondern eine so schwache, dass sie im freien Zustande, besonders bei der stattfindenden

*) Wenn die Lösung des Salzes sehr neutral ist, so zeigt sich wohl die Entstehung einer Spur von Schwefeleisen durch eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit, indem die Spur von Schwefelsäure, welche dadurch in die Flüssigkeit kommt, nicht auf das Schwefelmetall wirken kann, aber die Zersetzung schreitet nicht weiter vor.

**) Man erhält diese durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakflüssigkeit.

Verdünnung durch Wasser, nicht zersetzend auf das Schwefeleisen einwirkt, so veranlasst auch Schwefelwasserstoff allein schon die Bildung von Schwefeleisen. Leitet man z. B. in eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxydul (man erhält eine solche, indem man die Eisenvitriollösung mit einer Lösung von essigsaurem Kali vermischt) Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt die Ausscheidung von schwarzem Schwefeleisen.

Da die Sulfurete (Schwefelmetalle) der Erdalkalimetalle und der Alkalimetalle durch Säuren eben so wie das Schwefeleisen, aber noch weit leichter und selbst durch die schwächsten Säuren zersetzt werden, so kann natürlich Schwefelwasserstoff auch niemals in den Lösungen von Salzen der alkalischen Erden und Alkalien die Entstehung von Schwefelmetallen veranlassen. Aber selbst, wenn man diese Lösungen mit Ammoniak oder Kali versetzt, um die freiwerdende Säure zu binden oder wenn man in die wässerige Lösung dieser löslichen alkalischen Basen Schwefelwasserstoff leitet, entsteht kein Niederschlag, weil die Sulfurete, welche hier allerdings sich bilden, auflöslich sind. Leitet man z. B. in eine Lösung von essigsaurem Kalk Schwefelwasserstoff, so wird kein Schwefelcalcium gebildet, weil Schwefelcalcium nicht neben freier Essigsäure bestehen kann; giebt man dann aber Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge hinzu, so entsteht allerdings ein Sulfuret, aber, da es löslich ist, wird es nicht als Niederschlag ausgeschieden.

Nach diesem verschiedenen Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Lösungen der Sauerstoffverbindungen der Metalle, mögen diese Basen oder Säuren sein, und der entsprechenden Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-Verbindungen derselben, zerfallen alle Metalle in drei Classen, nämlich:

A. Metalle, welche selbst aus stark sauern Lösungen*) durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt (abgeschieden) werden. Die wichtigeren derselben sind:

	Farbe des gefällten Schwefelmetalls.	
Blei	schwarz	Die gefällten Schwefelmetalle sind Sulfurete, sind unlöslich in Schwefelammonium.
Wismuth	schwarzbraun	
Quecksilber	schwarz	
Silber	schwarz	
Kupfer	schwarzbraun	
Cadmium	gelb	
Gold	schwarzbraun	Die gefällten Schwefelmetalle sind Sulfide, sind löslich in Schwefelammonium.
Platin	schwarzbraun	
Zinn	hellgelb	
Antimon	orange	
Arsen	gelb	

*) Die freie Säure muss, wie oben gesagt, eine der stärkeren Säuren, also Salzsäure oder Schwefelsäure sein.

B. Metalle, welche nur durch Schwefelammonium, das ist nur aus völlig neutralen oder alkalischen Lösungen gefällt werden. Die wichtigeren sind:

	Farbe des gefällten Schwefelmetalls.	
Zink	weiss	
Mangan	röthlich weiss	
Eisen	schwarz oder grünlich schwarz	
Kobalt	schwarz	
Nickel	schwarzbraun	
Chrom	grünlich	Die Niederschläge sind nicht Schwefelmetalle, sondern sind resp. Chromoxyd und Thonerde.
Aluminium	weiss	

C. Metalle, welche weder durch Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden:

die Alkalimetalle
die Erdalkalimetalle.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden nun in der That bei analytischen Versuchen vor allen andern allgemeinen Reagentien zuerst angewandt, um zu erkennen, ob Metalle der einen oder andern Classe vorhanden sind und benutzt, um die Metalle in diese Classen zu bringen. In einer mit Salzsäure oder einer anderen stärkeren Säure angesäuerten Lösung, worin Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorbringt, kann kein Metall der ersten Classe enthalten sein, hat man also nicht auf Blei, Kupfer, Arsen u. s. w. zu rechnen. In einer Lösung, worin weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium eine Fällung erzeugt, können sich nur Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle finden, kann nicht Eisen, Mangan u. s. w. vorkommen *).

Wegen der Unlöslichkeit der Schwefelmetalle der Metalle der ersten Classe in sauren Flüssigkeiten und der Schwefelmetalle der zweiten Classe der Metalle in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten sind Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auch ausgezeichnete Fällungsmittel dieser Metalle. Jede Spur von Quecksilber, Blei, Kupfer, Arsen u. s. w. lässt sich durch Schwefelwasserstoff aus einer Flüssigkeit fortschaffen und eben so kann jede Spur von Eisen, Zink u. s. w. aus einer Lösung durch Schwefelammonium entfernt werden.

Die Mehrzahl der Schwefelmetalle hat, wie oben angegeben, eine schwarze oder doch dunkle, schwarzbraune Farbe; einige Schwefelmetalle aber werden charakteristisch gefällt und es können Schwefelwasserstoff und

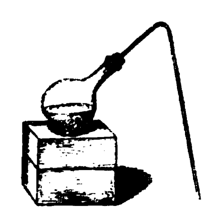
*) Es muss hier bemerkt werden, dass allerdings Ausnahmen hiervon stattfinden, dass z. B. das Eisen in manchen Verdindungen (z. B. in Cyanverbindungen) und bei Gegenwart mancher organischer Körper nicht durch Schwefelammonium gefällt wird.

Schwefelammonium auch als charakteristische Reagentien für diese Metalle gelten. Ein durch überschüssiges Schwefelwasserstoffgas entstandener orangenfarbener Niederschlag zeigt z. B. immer das Vorhandensein von Antimon an. Die dunkle Farbe des Schwefelbleis wird aber auch zur Erkennung des Schwefelwasserstoffs benutzt. Papierstreifen, welche man mit Bleizuckerlösung getränkt oder bestrichen hat, schwärzen sich in einer Atmosphäre, welche die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, und dienen zum Nachweise des Schwefelwasserstoffs, wenn der Geruch nicht mehr sicher entscheidet.

Es ist bemerkenswerth, dass die erste Klasse der Metalle vorzugsweise diejenigen Metalle enthält, deren in Wasser oder sauren Flüssigkeiten lösliche Verbindungen als Gifte auf den Organismus wirken z. B. Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Quecksilber. Man erkennt deshalb im Allgemeinen das Vorhandensein von sogenannten giftigen Metallen durch Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff wird in den Laboratorien theils in wässerigen Lösungen, als Schwefelwasserstoffwasser benutzt, so wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, oder aber als Gas angewandt. In Bezug auf die Benutzung des Schwefelwasserstoffwassers muss man die geringe Löslichkeit des Gases in Wasser berücksichtigen; man muss in das Probirglas eine kleine Menge der zu prüfenden Flüssigkeit geben und dann eine bedeutende Menge von Schwefelwasserstoffwasser hinzusetzen, nicht wie bei den Lösungen anderer Reagentien, nur wenige Tropfen. Zur Entwickelung des Gases bedient man sich gewöhnlich des in Fig. 115 abgebildeten kleinen Apparats, der aus einer Digerirflasche und einer gebogenen Glasröhre besteht. Man giebt ein Paar erbsengrosse Stücke von Schwefeleisen in die Flasche, giesst etwas Wasser darauf und setzt nach und nach concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis die Gasentwickelung beginnt. Die von dem Gase in die Höhe gerissenen Tropfen der Flüssigkeit spritzen bei der gezeichneten Stellung der Flasche gegen die Wand der Flasche, gelangen also nicht in das Gasleitungsrohr. Nach dem Gebrauche giesst man die entstandene Eisenvitriollösung ab (sie kann gesammelt und auf Eisenvitriol verarbeitet werden) und dann spühlt man das rückständige Schwefeleisen mit Wasser ab; es kann dann in der Flasche bleiben um wieder benutzt zu werden *).

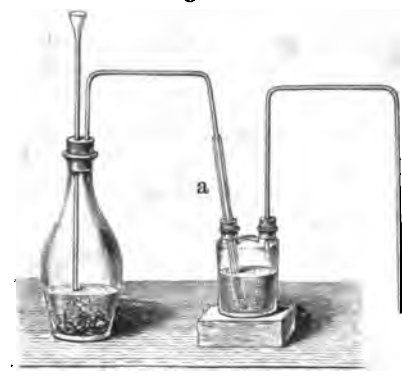
Fig. 115.



*) Nichts wird in den Laboratorien mehr verschwendet, als das Schwefeleisen zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Selbst wenn nur einige Blasen des Gases nöthig sind, wird das Schwefeleisen unzenweis in die Entwickelungsflasche gegeben und meistens wird auch weit mehr Schwefelsäure zugegossen, als dienlich ist, weil man denkt, viel hilft viel. Es mögen etwa 10 Jahre sein, dass mir bei einer Apothekenrevision Folgendes passirte. Mein kleiner Gasleitungsapparat war zerbrochen und ich ersuchte deshalb den Apo-

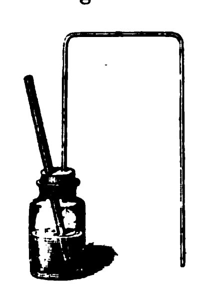
Muss das Gas gewaschen werden, so bedient man sich dazu des höchst bequemen in Fig. 116 abgebildeten Waschapparats. Durch den Kork der einen Tubulatur einer kleinen, zweihalsigen Woulf'schen Flasche geht, etwas schräg, eine oben und unten offene, ohngefähr 1/2 Zoll weite Röhre *a*; in der zweiten Tubulatur ist, ebenfalls mittelst eines durchbohrten Korkes, eine gewöhnliche, enge Gasleitungsröhre befestigt. Giebt man in die Flasche so viel Wasser, dass die untere Oeffnung der weiten Röhre dadurch abgesperrt wird, so ist der Waschapparat zum Gebrauch fertig und man hat nichts weiter zu thun, als die Gasleitungsröhre der Gasentbindungsflasche durch die weite Röhre so zu stecken, dass sie bis auf den Boden der Flasche reicht.

Fig. 116.



Der Apparat kann jahrelang benutzt werden, man hat nur nöthig, von Zeit zu Zeit das Wasser zu erneuern. Die weite Röhre *a* wirkt zugleich als Sicherheitsröhre, sie verhindert nämlich, dass die Flüssigkeit, welche das Gas absorbirt, zurücksteigen kann. Ihre Länge muss der Höhe der Flüssigkeitssäule, welche das Gas zu überwinden hat, entsprechend sein. Steht eine zweihalsige Flasche nicht zu Gebote, so wird der Apparat aus einer Flasche mit weiter Oeffnung construirt, wie es Fig. 117 zeigt. Den Kork dichtet man durch Ueberziehen mit Firnissfarbe (Mennige und Firniss). Um ihn von dem Waschwasser zu entleeren, kehrt man ihn um. In jedem Laboratorium muss sich wenigstens ein solcher Waschapparat für Schwefelwasserstoffgas und ein anderer für Chlorgas finden.

Fig. 117.



Die Hahnemann'sche Weinprobe (*Aqua hydrosulfurata acidula*), welche früher anstatt des Schwefelwasserstoffwassers sehr gewöhnlich angewandt wurde, ist im Wesentlichen ein Schwefelwasserstoffwasser, das freie Weinsäure enthält, durch deren Vorhandensein die Fällung der zweiten Classe der Metalle verhindert wird. Zur Bereitung derselben giebt man

---

theker, mir ein Fläschchen Schwefelwasserstoffwasser zu bereiten. Ich warte und warte und bekomme das Geforderte nicht. Als ich endlich in das Laboratorium gehe, um zu sehen, wie die Sachen stehen, finde ich in der Sandkapelle eine, ohngefähr 3 Quart fassende, tubulirte Retorte mit etwa 1/4 Pfund Schwefeleisen eingelegt und mit ihr einen vollständigen Woulf'schen Apparat verbunden. Mit diesem Apparate sollten die Paar Loth Schwefelwasserstoffwasser bereitet werden, welche ich brauchte.

gleiche Theile Kalkschwefelleber und Weinsäure in ein Glas, worin sich 64 Theile kaltes Wasser befinden, schüttelt anhaltend durch und lässt dann das Ungelöste sich absetzen. Die klare Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoffgas enthält, wird in eine Flasche gegeben, worin doppelt so viel Weinsäure gebracht ist, als man früher angewandt hat und gut verkorkt aufbewahrt. Jetzt wendet man zu demselben Zweck reines Schwefelwasserstoffwasser an, säuert aber zuvor die zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salzsäure an.

Wenn man den Schwefel den Amphigenen zuzählt, den Elementen, welche Säuren und Basen bilden (Seite 232), so ist der Schwefelwasserstoff eine Sulfosäure, ein Sulfid (Seite 232), also Wasserstoffsulfid. Er vereinigt sich mit den Sulfobasen, den Sulfureten und giebt Verbindungen, welche den Oxydhydraten entsprechen, das heisst, welche als Hydrate erscheinen, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Man nennt diese Verbindungen deshalb Sulfhydrate, z. B.

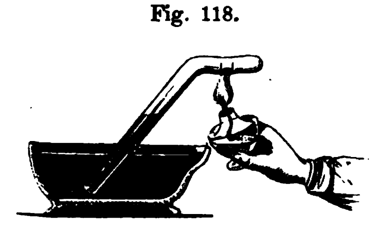
Kalihydrat: . KaO, HO.
Kaliumsulfhydrat KaS, HS.

Der Schwefelwasserstoff erscheint hiernach als das Analogon von Wasser, er nimmt unter den Schwefelverbindungen dieselbe Stelle ein, welche das Wasser unter den Sauerstoffverbindungen einnimmt.

Durch sein Verhalten gegen die Metalloxyde — er giebt mit denselben Schwefelmetalle und Wasser (siehe oben) — schliesst sich der Schwefel auch an die Wasserstoffsäuren an, und er wird aus diesem Grunde von einigen Chemikern den Wasserstoffsäuren zugezählt und Schwefelwasserstoffsäure genannt (*Acide sulfhydrique*). Er reagirt auch sauer, aber schwach, färbt nämlich Lackmus nicht hellroth, sondern nur weinroth.

Die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs kann auf folgende Weise ermittelt werden. Man lässt das reine, trockene Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber in eine gekrümmte Röhre treten, bringt dann ein Stück Zinn in dieselbe und erhitzt dieses mit der Spirituslampe (Fig. 118). Das Zinn verbindet sich mit dem Schwefel und Wasserstoffgas wird frei. Das Volumen des Gases bleibt bei dieser Zersetzung unverändert, was anzeigt, dass in 1 Vol. desselben 1 Vol. Wasserstoffgas enthalten ist (Seite 325). Wie oben gesagt, ist das specifische Gewicht des Gases, das Gewicht von 1 Vol. Gas 1,1912 gefunden worden; zieht man daher von diesem Gewichte das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas ab, so bleibt das Gewicht des Schwefels.

Fig. 118.



1 Vol. Schwefelwasserstoffgas	1,1912
1 Vol. Wasserstoffgas . . .	0,0691
Schwefel	1,1221

1,1221 Schwefel ist aber das Gewicht von $^1/_6$ Vol. Schwefeldampf (Seite 227) und man kann deshalb schliessen, dass 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas entstanden ist aus 1 Vol. Wasserstoffgas und $^1/_6$ Vol. Schwefeldampf. Auf 1 Aeq.-Vol. Wasserstoffgas (2 Vol.) kommt daher $^1/_3$ Vol., das ist 1 Aeq.-Vol. Schwefeldampf von γS, wahrscheinlich 1 Vol. Dampf von αS. Der Schwefelwasserstoff besteht also aus 1 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. Wasserstoff.

Auch aus der Zusammensetzung dem Gewichte nach ergiebt sich dies Verhältniss. 1,1912 Schwefelwasserstoff bestehen, wie angeführt, aus 0,0691 Wasserstoff und 1,1221 Schwefel, 100 also aus 5,81 Wasserstoff und 94,19 Schwefel. Auf 1 Wasserstoff (1 Aeq.) kommen 16,2 Schwefel, was so genau als es zu erwarten, mit 16, das ist mit 1 Aeq. Schwefel übereinstimmt.

Wasserstoffsupersulfid.

Giebt man zu der Auflösung eines Supersulfurets, z. B. von Kaliumsupersulfuret oder Calciumsupersulfuret, nach und nach eine Säure, so entweicht Schwefelwasserstoff und aller Schwefel, welcher über 1 Aeq. im Supersulfurete enthalten ist, scheidet sich als höchst zarter Niederschlag aus (siehe *Sulfur praecipitatum*), z. B.

KaS_5 und HCl geben: KaCl und HS und S_4.

Giesst man aber die Lösung des Supersulfurets, umgekehrt, in die Säure, so scheidet sich aller Schwefel des Supersulfurets in Verbindung mit Wasserstoff als eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, das Wasserstoffsupersulfid aus, die in der sauren Flüssigkeit zu Boden sinkt, z. B.

KaS_5 und HCl geben: KaCl und HS_5.

Man erkennt leicht, dass die Zusammensetzung des Wasserstoffsupersulfids nach der Zusammensetzung des Supersulfurets verschieden sein muss, dass sein Schwefelgehalt dem Schwefelgehalte des Supersulfurets entsprechen muss, z. B.

KaS_2 und HCl geben: KaCl und HS_2.

Specielle Vorschriften zur Darstellung sind mehrere gegeben: Man schmilzt 2 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die Masse (Schwefelleber) in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, bis sich darin nichts mehr löst und giesst sie, nachdem sie durch Stehenlassen geklärt ist, in ein lauwarmes Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Oder man kocht concentrirte Kalilauge mit Schwefel und giesst die entstandene Lösung in die Säure. — Oder man kocht 1 Theil Kalk, mit Wasser zu dünnem Brei gelöscht, mit 2 Thln. Schwefel, filtrirt die Lösung und giesst sie in die Säure. — Liebig kocht 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte des Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser. In allen Fällen muss schliesslich die Säure im Ueberschuss vorhanden sein. Um das ausgeschiedene

Wasserstoffsupersulfid von der Flüssigkeit zu trennen, giesst man am besten die milchichte Flüssigkeit in einen Trichter; das Supersulfid sammelt sich in der Spitze desselben und kann dann abgelassen werden.

Da sich beim Schmelzen von Kali mit Schwefel und beim Kochen von Kalilauge oder Kalkmilch mit Schwefel, neben Supersulfureten auch Unterschwefligsäure-Salze bilden (Seite 304), und da die unterschweflige Säure, welche durch die Salzsäure aus dieser freigemacht wird, in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, so wird dem auf angegebene Weise bereiteten Wasserstoffsupersulfid auch dieser Schwefel beigemengt sein. Dieser Uebelstand wird beseitigt durch Anwendung eines Supersulfurets, dem kein Unterschwefligsäure-Salz beigemengt ist. Zur Darstellung eines solchen kann man schwefelsaures Natron oder schwefelsauren Kalk mit Kohle schmelzen oder glühen, die Masse mit Wasser übergiessen und mit Schwefel kochen.

Das Wasserstoffsupersulfid ist, wie gesagt, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit. Die Consistenz ist nach dem Gehalte an Schwefel die eines ätherischen Oeles oder die eines fetten Oeles. Es riecht eigenthümlich widrig, reizt Nase und Augen, schmeckt süssbitterlich und erzeugt auf der Haut einen weissen Fleck. Es hat in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyd; wie dies erhält es durch Säuren einen gewissen Grad von Beständigkeit, während Alkalien im Gegentheil seinen Bestandtheilen ein Bestreben ertheilen, sich zu trennen. Auch alle anderen Körper, welche das Zerfallen des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff veranlassen, veranlassen das Zerfallen des Wasserstoffsupersulfids in Schwefelwasserstoff und Schwefel, z. B. Kohlenpulver, Platin, Iridium, Gold, Braunstein, Goldoxyd und Silberoxyd, welche letztere, wenn man das Supersulfid darauf tröpfelt, augenblicklich und selbst unter Feuererscheinung zerlegt werden.

Bei Gegenwart von Wasser zerfällt es, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, in höherer Temperatur schneller, in Schwefelwasserstoff und Schwefel. Vollkommen trocken, nämlich über etwas Chlorcalcium kann es, in einer Glasröhre eingeschmolzen, unverändert erhalten werden (Bunsen, Pogg. Annal. Bd. 46, S. 103), nicht völlig trocken zersetzt es sich aber in Schwefel, der sich in durchsichtigen Krystallen ausscheidet und in eine farblose Flüssigkeit, welche durch den Druck verdichtetes Schwefelwasserstoffgas ist. Dies Verhalten muss bei der Aufbewahrung desselben berücksichtigt werden, indem die Gefässe, worin es sich befindet, zersprengt werden können, und giebt ein Mittel ab, das Schwefelwasserstoffgas zu verflüssigen (siehe Ammoniak Seite 200). Von Aether wird es aufgelöst, aber die Lösung setzt bald Krystalle von Schwefel ab. Für sich erhitzt, wird es ebenfalls zerlegt und angezündet verbrennt es mit blauer Schwefelflamme.

Bei der Aehnlichkeit des Wasserstoffsupersulfids mit dem Wasserstoffsuperoxyd liegt es sehr nahe, dasselbe für die dem Superoxyd entsprechende Schwefelverbindung zu halten, für zweifach Schwefelwasser-

stoff: HS_2. Die grösseren Mengen Schwefel, welche die Analyse darin gefunden hat und welche nach den oben angegebenen Darstellungsmethoden darin vorkommen müssen, sind dann aufgelöst in dem zweifach Schwefelwasserstoff. Es steht indess auch Nichts entgegen, zu glauben, dass dem dreifach, vierfach und fünffach Schwefelkalium entsprechende Wasserstoffverbindungen existiren, dass es also auch einen dreifach, vierfach und fünffach Schwefelwasserstoff giebt.

Schwefelstickstoff.

Formel: S_2N. — Aequivalent: 46 oder 575. — In 100: Schwefel 69,56, Stickstoff 30,44.

Der Schwefelstickstoff ist, jedoch unrein, nämlich mit Schwefel gemengt, von Soubeiran dargestellt worden (Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 28, S. 59). Fordos und Gélis haben denselben neuerlichst im reinen Zustande erhalten und seine Zusammensetzung ermittelt (Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 78, S. 71 und Bd. 80, S. 260).

Wenn man Ammoniakgas auf Schwefelchlorid einwirken lässt, erleiden diese Körper eine Reihe von Umwandlungen und zuletzt resultirt ein rein gelbes Pulver, welches Soubeiran als eine Verbindung von Schwefelchlorid mit 2 Aeq. Ammoniak betrachtete ($SCl + 2H_3N$) und aus welchem er, durch rasches Behandeln mit kaltem Wasser, seinen Schwefelstickstoff als Rückstand erhielt: $3(SCl + 2H_3N) = 3H_4NCl$ [Salmiak] und $2H_3N$ und NS_3). Fordos und Gélis haben nun erkannt, dass dieses gelbe Pulver ein Gemenge ist von Schwefel und Schwefelstickstoff. Wäscht man dasselbe wiederholt und in der Kälte mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff, so entzieht man demselben Schwefel und es bleibt eine orangegelbe Substanz, die sich in siedendem Schwefelkohlenstoff löst, mit Zurücklassung von in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel (Seite 228), und aus dieser Lösung beim Verdunsten in Krystallen anschiesst.

Später fanden es Fordos und Gélis vortheilhafter, das Schwefelchlorid erst in seinem 8 bis 10fachen Volumen Schwefelkohlenstoff zu lösen und das Ammoniakgas in diese Lösung einzuleiten. Bei dem ersten Zutritt dieses Gases bilden sich reichliche, wenig gefärbte Flocken von Chlorammonium, und die röthliche Farbe der Flüssigkeit wird merklich dunkler; letzteres beruht auf der Bildung einer cochenillerothen Verbindung, die sich bald abscheidet, aber theilweise in der Flüssigkeit löslich ist. Bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniakgas wird die rothe Verbindung wieder zersetzt, und an ihrer Stelle bildet sich ein braunes Pulver, das durch andauernde Einwirkung von Ammoniakgas wiederum zersetzt wird. Sobald das braune Pulver vollständig verschwunden ist, die in der Flüssigkeit schwimmenden Flocken wenig gefärbt sind und die Flüssigkeit selbst schön orangegelb gefärbt erscheint, unterbricht man die Einwirkung, da das jetzt gebildete und in Schwefelkohlenstoff

gelöste Product durch längeres Einwirken von Ammoniakgas auch wieder zersetzt würde. Man filtrirt, und das Filtrat enthält nur Schwefel und Schwefelstickstoff, welcher letztere als schwerer löslich zuerst auskrystallisirt. Um allen Schwefelstickstoff zu erhalten, muss man das auf dem Filter Gebliebene wiederholt mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandeln, wo dann zuletzt, wenn die Operation gut geleitet war, nur Chlorammonium zurückbleibt.

Der Schwefelstickstoff krystallisirt in durchsichtigen, geraden, rhombischen Prismen, denen gleich, wie sie der Schwefel beim Schmelzen und Erstarren liefert. Er giebt ein prächtig goldgelbes Pulver, aber das Pulverisiren muss mit der grössten Vorsicht ausgeführt werden, da schon ein geringer Stoss mit einem harten Körper hinreicht, eine heftige Detonation herbeizuführen. 5 Centigrammen in einem Achatmörser mit dem Pistill zerdrückt, explodirten mit einem Knalle, ähnlich dem eines Flintenschusses und Pistill und Mörser wurden zertrümmert. Mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, schmilzt der Schwefelstickstoff ohne Detonation; in einer Glasröhre im Oelbade erhitzt, zersetzt er sich bei ohngefähr 157° unter Detonation; er giebt Stickstoff, Schwefel und Spuren von unzersetzter Substanz.

Gepulvert besitzt der Schwefelstickstoff einen schwachen Geruch; beim Reiben erhält er die Eigenschaft, an Glas und Papier stark anzuhaften. Er bewirkt heftige Entzündung der Schleimhäute. Wasser benetzt ihn kaum und löst ihn nicht auf; Alkohol, Aether, Holzgeist und Terpentinöl lösen kleine Mengen davon auf; das beste Lösungsmittel ist aber der Schwefelkohlenstoff, jedoch wird er in dieser Lösung allmälig zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten finden sich Schwefel, Rhodanwasserstoffsäure und eine gelbe Substanz, ähnlich dem sogenannten Schwefelcyan.

Bei anhaltender Einwirkung von Wasser wird der Schwefelstickstoff ebenfalls zersetzt; es entstehen unterschwefligsaures, trithionsaures und freies Ammoniak. Kali giebt damit, unter Freiwerden von Ammoniak, unterschwefligsaures und schwefligsaures Kali, indem das anfangs entstehende Trithionsäure-Salz dadurch zerlegt wird.

$2\,S_2N$ und $3\,KaO$ und $6\,HO$ geben: KaO, S_2O_2 und $2\,(KaO, SO_2)$ und $2\,H_3N$.

Diese Zersetzungen des Schwefelstickstoffs lassen die Richtigkeit der oben mitgetheilten Formel erkennen, welche durch directe Analysen gefunden worden. Soubeiran hatte die Formel: S_3N für denselben aufgestellt und angeführt, dass er durch Wasser in anderthalb unterschwefligsaures Ammoniak ($2\,H_4NO$, $3\,S_2O_2$) zerlegt werde. Aber Unterschwefligsäure-Salze von dieser Constitution existiren nicht.

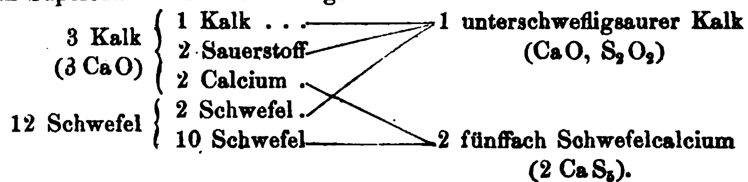
Anhang zum Schwefel.

Sulfur praecipitatum.

Lac Sulfuris, Schwefelniederschlag, Schwefelmilch. — Unter diesem Namen ist der höchst fein zertheilte Schwefel officinell, wie er aus Lösungen von alkalischen Supersulfureten, auf Zusatz einer Säure, als Niederschlag erhalten wird.

Man kann zur Darstellung des Präparats Kalium-, Natrium- oder Calciumsupersulfuret benutzen, aber das Calciumsupersulfuret empfiehlt sich vor allen durch Billigkeit und durch die Schönheit und Reinheit, welche das aus ihm erhaltene Präparat besitzt. Da aller Schwefel, welcher über ein Aequivalent in dem Supersulfurete vorkommt, als *Sulfur praecipitatum* erhalten wird, so ist es natürlich am zweckmässigsten, das schwefelreichste Supersulfuret anzuwenden, das ist das Quinquiessulfuret (Pentasulfuret, fünffach Schwefelmetall), welches dann bei der Zersetzung durch Säuren 4 Aeq. Schwefel als *Sulfur praecipitatum* liefert.

Man übergiesst, nach Mohr, 1 Thl. möglichst reinen, frisch gebrannten Kalk auf einmal mit 6 Thln. Wasser (wenn die Menge des Kalks nicht gross, nimmt man das Wasser warm), setzt zu der entstandenen Kalkmilch auf einmal $2^1/_3$ Thle. Schwefelblumen und 24 Thle. Wasser und kocht das Ganze, am besten in einem tiefen, gusseisernen Kessel, mindestens eine Stunde lang, nämlich so lange, bis aller Schwefel aufgelöst ist und die Masse eine grünliche Farbe angenommen hat, wobei man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Man lässt dann das Ungelöste in dem bedeckten Kessel selbst sich absetzen, decanthirt die Lösung oder hebt sie mit einem Heber ab in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug oder einen grossen Glasballon (Schwefelsäureballon), in welchem sich die trübenden Theile bei Ruhe noch völlig absetzen, kocht den Rückstand nochmals mit 10 Thn. Wasser oder rührt ihn auch nur mit dem Wasser an und vermischt diese zweite, ebenfalls abgegossene oder abgehobene Lösung mit der ersten. Das Abfiltriren der Lösung von dem Rückstande ist eine langwierige und widrige Operation und wird deshalb vermieden. Die Flüssigkeit ist eine Lösung von fünffach Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalk, da sich, wie schon früher erläutert (Seite 304), bei dem Kochen von alkalischen Basen mit Schwefel neben Supersulfuret Unterschwefligsäure-Salz bildet:



Dass sich auf 1 Aeq. des Unterschwefligsäure - Salzes 2 Aeq. Supersulfuret bilden, hängt davon ab, dass die unterschweflige Säure 2 Aeq. Sauerstoff enthält, dass also zur Entstehung derselben 2 Aeq. Kalk den Sauerstoff hergeben müssen, daher 2 Aeq. Calcium für die Bildung von Supersulfuret frei werden (a. a. O.).

Nach etwa zwölfstündiger Ruhe hebt man die Lösung, so weit es angeht völlig klar, mittelst des Hebers, in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug oder eine reine, mit Wasser aufgequellte Bütte aus Tannenholz ab; den kleinen trüben Rest filtrirt man. Hierauf giesst man zu derselben, nach und nach, unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe, mit gleichen Theilen Wasser verdünnte, rohe Salzsäure, die möglichst frei sein muss von Schwefelsäure und Eisen, — sonst reine, mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Salzsäure, — in solcher Menge, dass die Flüssigkeit einen schwachen Stich ins Gelbliche behält, noch schwach alkalisch bleibt, also geröthetes Lackmuspapier noch bläut und abfiltrirt, auf Zusatz von mehr Säure, noch sogleich einen geringen Niederschlag giebt, als Beweis, dass noch ein kleiner Theil des Supersulfurets unzersetzt geblieben ist. Unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welche es nöthig macht, die Operation im Freien auszuführen oder, noch besser, das Gas von Zeit zu Zeit zu entzünden, um vor der erstickenden Wirkung desselben gesichert zu sein und die Umgebung nicht zu belästigen, scheidet sich das *Sulfur praecipitatum* als zarter, gelblicher Niederschlag aus.

1 Salzsäure (HCl)	1 Wasserstoff	→ 1 Schwefelwasserstoff (HS)
	1 Chlor . . .	
1 fünffach Schwefelcalcium (CaS_5)	1 Schwefel . .	
	1 Calcium . .	→ 1 Chlorcalcium (CaCl)
	4 Schwefel . .	→ 4 Schwefel (*Sulfur praecipitatum*).

Die unvollständige Fällung hat mehrere Zwecke. Es kann sich zunächst bei derselben, weil die Flüssigkeit alkalisch bleibt, kein Wasserstoffsupersulfid bilden — welches, dem Präparate beigemengt, demselben einen widrigen Geruch nach Schwefelwasserstoff ertheilen würde — da dasselbe in alkalischen Flüssigkeiten nicht bestehen kann. Es wird ferner dadurch ein etwaiger Gehalt des Schwefels und der Salzsäure an Arsen fern gehalten, da Schwefelarsen in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, aber unlöslich in neutralen und sauren. Es wird endlich das Ablagern des Niederschlags, des *Sulfur praecipitatum* dadurch sehr befördert.

Nachdem die Fällung auf angegebene Weise bewerkstelligt ist, lässt man den Niederschlag sich absetzen, giesst die darüber stehende Flüssigkeit davon ab und wäscht ihn durch wiederholtes Aufgiessen von Brunnenwasser und Abgiessen aus. Hierauf setzt man auf jedes Pfund des angewandten Schwefels 2 Unzen Salzsäure hinzu, lässt diese einige Zeit auf den nassen Brei einwirken und entfernt endlich auch diese wieder durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, zuletzt destillirtem Wasser und Abgiessen. Diese Behandlung mit Salzsäure bezweckt die Entfernung der

geringen Menge Schwefeleisen, welche dem Präparate beigemengt ist, wenn nicht völlig eisenfreie Salzsäure zur Fällung angewandt wurde *) und beseitigt den kohlensauren Kalk, der aus dem zum Absüssen benutzten Brunnenwasser in dasselbe gekommen sein kann.

Nach dem schliesslichen Auswaschen bringt man den Niederschlag auf einen Spitzbeutel zum Abtropfen, bindet den Beutel dann oberhalb des Niederschlags zu, entfernt das Wasser, so weit es geht, erst durch sanftes Drücken mit den Händen, dann mittelst einer Presse und trocknet den Niederschlag endlich an der Luft oder in sehr gelinder Wärme (Mohr, Commentar).

Früher wurde das *Sulfur praecipitatum*, wenigstens in den Apotheken und nach den Vorschriften der Pharmacopoeen allgemein nicht aus Calciumsupersulfuret, sondern aus Kaliumsupersulfuret dargestellt. Man trug in ziemlich concentrirte Kalilauge, welche in einem eisernen Kessel kochte, nach und nach Schwefel ein, so lange derselbe sich löste, oder man erhitzte gleiche Theile kohlensaures Kali (trockene, gereinigte Pottasche) und gepulverten Schwefel in einem geräumigen Tiegel oder eisernen Topfe so lange mässig, bis das, vom Entweichen der Kohlensäure herrührende Aufschäumen nachliess und die Masse ruhig floss, goss diese dann auf Stein oder Blech aus und löste die so erhaltene Schwefelleber in Wasser. Beim Kochen von Schwefel mit Kalilauge entstehen fünffach Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, genau so, wie es oben bei der Anwendung von Kalk anstatt des Kalis erläutert ist (Seite 336) und auch beim Schmelzen von kohlensaurem Kali mit Schwefel, in mässig hoher Temperatur ist das Resultat dasselbe. Erhitzt man aber die schmelzende Masse sehr stark, so kommt schwefelsaures Kali in dieselbe, weil das unterschwefligsaure Kali in hoher Temperatur zersetzt wird (4 [KaO, S_2O_2] geben: 3 [KaO, SO_3] und KaS_5; Seite 307 **). Die auf

*) Wenn man, wie es bei analytischen Arbeiten in Laboratorien häufig vorkommt, zu einer sauren Flüssigkeit, welche Spuren von Eisen enthält, gelbes Schwefelwasserstoff-Ammoniak (worin Ammoniumsupersulfuret enthalten) hinzufügt, so lässt sich der entstandene, von Schwefeleisen missfarbige Schwefelniederschlag selbst durch grossen Zusatz von Salzsäure nicht rein gelb erhalten. Ich muss daher bezweifeln, dass man das Schwefeleisen aus dem *Sulfur praecipitatum* durch verdünnte Salzsäure vollständig zu entfernen vermag und möchte daher rathen, stets eisenfreie Salzsäure anzuwenden.

**) Ich habe schon in der vorigen Auflage besonders hervorgehoben, dass beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali und Schwefel bei mässig hoher Temperatur nicht die leiseste Spur von schwefelsaurem Kali entsteht. Später ist dieser Umstand ebenfalls von Fordos und Gélis bemerkt worden (Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 60, S. 193). Diese Chemiker führen auch an, dass beim Kochen von Schwefel mit Kalilauge stets Schwefelwasserstoff entweiche, dass sich also wahrscheinlich anfangs Kaliumsulfhydrat bilde, welches dann, durch Einwirkung von Schwefel, in eine höhere Schwefelungsstufe übergehe unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff (siehe Schwefelbarium und Schwefelcalcium).

die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von fünffach Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali wurde dann, nachdem sie durch längeres Stehen vollkommen geklärt war, mit verdünnter, von schwefelsaurem Bleioxyd und Arsen befreiter englischer Schwefelsäure gefällt.

Es ist oben hervorgehoben worden, welche Vortheile die unvollständige Ausfällung des *Sulfur praecipitatum* aus der Lösung des Supersulfurets mit sich führt (Seite 337). In früherer Zeit wurde ganz allgemein die Fällung vollständig bewerkstelligt, nämlich die Säure bis zur sauren Reaction hinzugefügt. Man musste sich hierbei vor einem Uebermaass der Säure hüten, man durfte die Säure nur bis zur eben eintretenden sauren Reaction zusetzen. Wenn nämlich die Zersetzung des Supersulfurets durch die Säure erfolgt ist und dann mehr Säure zugegeben wird, macht die Säure aus dem vorhandenen Unterschwefligsäure-Salze die unterschweflige Säure frei; aber die unterschweflige Säure kann, wie wir wissen, nicht längere Zeit im freien Zustande bestehen, sie zerfällt allmälig in schweflige Säure und Schwefel (S_2O_2 giebt SO_2 und S) und der so ausgeschiedene Schwefel mengt sich dem *Sulfur praecipitatum* bei. In der Flüssigkeit findet sich Schwefelwasserstoff aufgelöst, dieser zersetzt sich mit der schwefligen Säure ebenfalls unter Ausscheidung von Schwefel (Seite 316) und auch dieser Schwefel mengt sich dem Niederschlage bei. Nun hat aber nur der aus alkalischen Flüssigkeiten (aus alkalischen Supersulfureten) sich abscheidende Schwefel die Eigenschaften, welche das *Sulfur praecipitatum* auszeichnen sollen; der in Folge der Zersetzung der unterschwefligen Säure u. s. w. aus einer sauren Flüssigkeit niederfallende Schwefel ist grobkörniger, tiefer gelb und gleicht mehr den Schwefelblumen. Aus diesem Grunde musste ein Uebermaass von Säure bei der Fällung vermieden werden.

Für die Beschaffenheit des *Sulfur praecipitatum* ist es keineswegs gleichgültig, ob man dasselbe mittelst Calciumsupersulfuret (Kalkschwefelleber) oder Kaliumsupersulfuret (Kalischwefelleber) bereitet. Es findet nämlich der bemerkenswerthe Umstand statt, dass dasselbe aus Kaliumsupersulfuret stets mehr oder weniger schmutzig grauweiss, ja selbst bräunlich weiss, aus Calciumsupersulfuret aber gelblich weiss erhalten wird*). Diese Verschiedenheit im Aeussern, von der man sich keine Rechenschaft geben konnte, ist durch das Vorkommen von Schwefelkupfer in dem aus Kaliumsupersulfuret bereiteten Präparate bedingt, wodurch dies Präparat missfarbig wird. Die Pottasche ist kupferhaltig (wahrscheinlich immer), der Kupfergehalt geht in die gereinigte Pottasche ein, gelangt auch in die Kalilauge und in die Lösung des Kaliumsupersulfurets und beim Sättigen dieser letzteren mit einer Säure fällt Schwefelkupfer

*) Fühlt man sich auch versucht, das mittelst Kali dargestellte Präparat etwas gelblich zu nennen, wenn man es für sich betrachtet, so verschwindet doch gleichsam der gelbliche Schein sofort, wenn man das mittelst Kalk erhaltene Präparat daneben legt; es erscheint dann widerwärtig schmutzig weiss.

nieder. Kaliumsupersulfuret, aus sogenanntem reinem kohlensaurem Kali (aus Weinstein) bereitet, liefert ein gelbliches Präparat, dem aus Calciumsupersulfuret bereiteten ähnlicher, aber doch nicht so rein von Farbe, da auch dies kohlensaure Kali nicht absolut frei ist von Kupfer, dasselbe muss ich auch von dem aus oxalsaurem Kali dargestellten kohlensauren Kali sagen und dem kohlensauren Natron. Ein missfarbiges, aus gewöhnlicher Kalischwefelleber erhaltenes Präparat wird nicht verbessert durch Schmelzen mit reinem kohlensaurem Kali und Fällen mit Säure; Chlorwasser macht es aber sofort gelblich und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich das Kupfer nachweisen, eben so in dem Rückstande, welcher beim Verbrennen bleibt (Otto). Nicht allein also, weil das Kali kostspieliger ist, als der Kalk, sondern auch, weil es ein unreines Präparat liefert, muss es für unseren Zweck verworfen werden *).

---

*) Mein hochverehrter Lehrer, Wackenroder, ist immer noch geneigt, die Verschiedenheit im Aeussern, welche unser Präparat zeigt, je nachdem es mit Kalk oder Kali bereitet worden, einem unbekannten Etwas zuzuschreiben (Archiv f. Pharmacie Bd. 47, S. 277) und es sind gewiss nur Rücksichten seines mir so oft bewiesenen Wohlwollens, die ihn verhindern, gegen mich aufzutreten. Alle die zahlreichen Versuche, welche von mir in Bezug auf unsern Gegenstand ausgeführt worden sind, haben, ohne Ausnahme, das Resultat ergeben, dass Schwefelkupfer die Ursache der Missfärbung sei. Kupfer findet sich fast überall; will man aber äusserst geringe Mengen dieses Metalls sicher erkennen, so darf man nicht so kleine Mengen der Körper zur Untersuchung nehmen, wie es gewöhnlich geschieht. Uebersättigt man eine Lösung von 4 Unzen Pottasche mit Salzsäure, so wird man schon beim Zugiessen von Schwefelwasserstoffwasser augenblicklich den Kupfergehalt erkennen. In der Soda hat v. Unger neuerlichst das Kupfer nachgewiesen. Bemerkenswerth ist, dass ein missfarbigeres *Sulfur praecipitatum* resultirt, wenn man sich das Kaliumsupersulfuret durch Schmelzen von kohlensaurem Kali und Schwefel darstellt, als wenn man das kohlensaure Kali durch Kalk ätzend macht und mittelst der Aetzlauge das Supersulfuret bereitet. Es ist dies die Wirkung der Flächenanziehung, welche unlösliche Körper (hier der Kalk und kohlensaure Kalk) auf gelöste Metallverbindungen ausüben. Giebt man zu einer Auflösung von Calciumsupersulfuret eine Spur Kupfersalz, und fällt man dann mit einer Säure, so erhält man ein Präparat, welches dem aus Kalischwefelleber dargestellten gleicht. Aber man wende ein Minimum des Kupfersalzes an, denn es giebt keine empfindlichere Reaction auf Kupfer, als die Färbung, welche dies Metall dem *Sulfur praecipitatum* ertheilt. Ich erkannte, beiläufig gesagt, den Kupfergehalt des missfarbigen Präparats zuerst auf folgende Weise. Bei Bearbeitung der vorigen Ausgabe des Lehrbuchs liess ich Versuche anstellen über die Bereitung des *Sulfur praecipitatum* mittelst Kali und Kalk. Die erhaltenen Producte wurden in Pappkästen aufbewahrt. Als ich nach einiger Zeit die Kästen wieder öffnete, erschienen die früher missfarbigen Präparate, aus Kalischwefelleber, nicht mehr grauweiss, sondern gelblich, aber es zeigte sich sofort, dass die Farbenveränderung sich nur auf die obere Schicht erstreckte. Natürlich musste ich nun an das Vorhandensein eines oxydirbaren Körpers denken; richtig, beim Uebergiessen mit Chlorwasser wurden die missfarbigen Präparate sämmtlich gelblich und die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen eine blaue Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Frisch gefälltes *Sulfur praecipitatum* löst sich

Nach der Berechnung müssten $^2/_3$ des Gewichts vom angewandten Schwefel an *Sulfur praecipitatum* erhalten werden, also 66 Procent. Bei den in unserem Laboratorio angestellten Versuchen betrug die Ausbeute höchstens 63 Proc. des wirklich aufgelösten Schwefels, wenn Kalischwefelleber zur Darstellung diente; bei der Anwendung von Kalk wurden nur 54 Proc. des angewandten Schwefels erhalten. Man muss übrigens bei der Rechnung in Anschlag bringen, dass die Schwefelblumen, welche man gewöhnlich anwendet, etwa 5 Proc. Feuchtigkeit enthalten.

Das *Sulfur praecipitatum* muss ein gelblichweisses (oder grauweisses) höchst zartes Pulver darstellen, welches, wie das Mikroskop zeigt, aus vollkommen runden und gleichsam polirten Kügelchen besteht. Es muss frei sein von hepatischem Geruche und muss sich im Allgemeinen wie reiner Schwefel verhalten, nur beim Erhitzen (nach Rose) etwas Schwefelwasserstoff ausgeben, weil darin stets etwas Wasserstoffsupersulfid vorkommt. Es muss ohne Rückstand verbrennen (Gyps, erdige Verunreinigungen; so lange die Pharmacopoeen gestatten, es auch aus gewöhnlichem Kali-Hepar zu bereiten, kann es nicht frei sein von Schwefelkupfer). Mit Wasser geschüttelt, darf es an dieses Nichts abgeben; das Filtrat darf nicht sauer reagiren (Schwefelsäure; unter noch nicht gekannten Verhältnissen erzeugt sich beim Trocknen desselben eine namhafte Menge Schwefelsäure), und nicht, oder doch nur äusserst unbedeutend, getrübt werden durch Auflösungen von Chlorbarium und salpetersaurem Silberoxyd (Schwefelsäure-Salze, Chloride, von unvollkommenem Aussüssen). Mit Wasser gekocht, darf das Präparat nicht eine kleistrige Masse geben, welche nach dem Erkalten durch Jodtinctur blau gefärbt wird (Verfälschung mit Stärkemehl). Auf Arsen ist dasselbe, wie die *Flores Sulfuris*, durch Digestion mit Ammoniakflüssigkeit zu prüfen.

übrigens äusserst leicht in Chlorwasser vollständig, natürlich, indem Schwefelsäure und Salzsäure entstehen. Nach meinem Dafürhalten ist das absolut reine *Sulfur praecipitatum* rein gelb; aus Ammoniumsupersulfuret erhält man es so; die minder rein gelbe Farbe, welche selbst das mit Kalk bereitete Präparat zeigt, kann vielleicht von einer Spur Eisen herrühren, denn giesst man die Kalkschwefelleberlösung in die verdünnte Säure, so wird ebenfalls ein rein schwefelgelbes Präparat erhalten. Ich glaube kaum, dass die Beimengung des Schwefels aus dem Unterschwefligsäure-Salze diesen Unterschied allein hervorbringt. In der sauren Flüssigkeit kann keine Spur Schwefeleisen niederfallen, wohl aber aus der alkalischen und ist dies Schwefelmetall dem Niederschlage einmal beigemengt, so lässt es sich durch Säuren nicht vollständig entfernen. Wer behauptet, die schmutzig grauweisse Farbe sei dem aus Kalischwefelleber bereiteten *Sulfur praecipitatum* wesentlich angehörig, beleidigt die Natur, tritt dem ästhetischen Sinne der Natur zu nahe. Jedes chemische Präparat hat im Zustande vollkommener Reinheit, das heisst, wenn es frei ist von nicht hineingehörenden Körpern, eine reine, bestimmte schöne Farbe. Unreine Farbe ist ein Zeichen von Unreinheit. Wie äusserst geringe Spuren von fremden Substanzen der Schönheit der Farbe Eintrag thun, vermag der am besten zu erkennen, welcher sich mit der Darstellung von Farben, z. B. mit der Darstellung von Krapplack befasst.

Selen.

Se. — Aequivalent: 39,3 oder 491. (Sacc fand es im Mittel 491,56, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 221. — Erdmann und Marchand fanden es 492,5, das ist 39,4, wenn H = 1; Journ. für prakt. Chem. Bd. 55, S. 202. — Berzelius hatte es früher 494,6 oder 39,6 gefunden. — Vielleicht ist es 40, das Mittel aus den Aequivalenten des Tellurs und Schwefels $\left(\frac{64 + 16}{2}\right)$, welche Zahl Gmelin auch wirklich annimmt).

Das Selen wurde im Jahre 1817 von Berzelius in dem Bodensatze (Schlamme) der Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckt, wo man Fahluner Schwefel zur Erzeugung der schwefligen Säure verbrannte. Dieser Schlamm verbreitete, vor dem Löthrohre erhitzt, den Geruch nach faulendem Rettig, was man damals als das Tellur charakterisirend annahm. Die genauere Untersuchung zeigte, dass kein Tellur, sondern ein bis dahin unbekanntes Element in dem Schlamme enthalten war und Berzelius nannte dasselbe, wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Tellur, dessen Name von *tellus*, Erde, abgeleitet ist, und weil es das Tellur begleitet, Selen, von σελήνη, Mond. Eben so sehr, als dem Tellur, gleicht das Selen auch dem Schwefel; es bildet mit diesem und Tellur eine ausgezeichnete natürliche Gruppe von Elementen.

Das Selen ist einer der seltensten Körper. In verhältnissmässig reichlichster Menge kommt es am Harze bei Tilkerode, in Verbindung mit Blei, Silber, Kupfer und Quecksilber vor, aber meist nur in kleinen Partikelchen in der Gangart eingesprengt, und hier wird es für den Verkauf dargestellt. Früher fand es sich in geringen Mengen in einigen Kupfer-, Silber-, Wismuth-, Blei-, Tellur- und Gold-Erzen in Schweden und Norwegen, auch bei Zorge am Harze und an einigen anderen Orten, aber diese Fundorte sind meist längst ausgebeutet. Im vulcanischen Schwefel der Liparischen Inseln wurde es von Stromeyer nachgewiesen. Manche kiesige Erze (Eisenkies, Kupferkies), wie die des Rammelsberges, enthalten höchst geringe Mengen von Selen, so dass es durch die Analyse in denselben nicht nachzuweisen ist, werden dieselben aber, behufs der Fabrikation der englischen Schwefelsäure, in Oefen geröstet (Seite 263), so setzt sich in den Bleikammern ein Bodensatz, ein Schlamm ab, welcher neben anderen verflüchtigten Substanzen auch das Selen der Erze enthält.

Das Selen gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften am meisten dem Schwefel. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, schmilzt beim Erhitzen, kommt in höherer Temperatur zum Sieden und lässt sich destilliren. Es kann, wie der Schwefel, in verschiedenen allotropischen Zuständen auftreten und danach erscheint es entweder bleigrau, körnig, krystallinisch oder dunkelroth glasig, das ist amorph (siehe unten).

Auch in chemischer Hinsicht schliesst sich das Selen zunächst dem Schwefel an. Mit Sauerstoff bildet es die Selensäure: SeO_3, welche der Schwefelsäure, und die selenige Säure: SeO_2, welche der schwefligen Säure entspricht, welche aber nicht, wie diese gasförmig, sondern starr krystallisirbar ist.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle erhitzt, verbrennt das Selen mit schön blauer Flamme zu seleniger Säure unter Verbreitung des Geruchs nach faulendem Rettig, welcher wahrscheinlich von einem gleichzeitig entstehenden Oxyde herrührt. Was unverbrannt verdampft, condensirt sich zu einem rothen Staube.

Salpetersäure und Salpeter-Salzsäure oxydiren das Selen, indess nicht, wie den Schwefel, zur höchsten Oxydationsstufe, zur Selensäure, sondern, wenigstens im Wesentlichen, nur zu seleniger Säure, aber beim Schmelzen (Verpuffen) von Selen mit salpetersaurem Kali oder Natron wird Selensäure-Salz gebildet.

Die Selensäure und deren Salze werden durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure, unter Entwickelung von Chlor, zu seleniger Säure und Selenigsäure-Salzen desoxydirt (SeO_3 und HCl geben: SeO_2 und HO und Cl).

Aus der Lösung der selenigen Säure und der angesäuerten Lösung der Salze derselben wird durch schweflige Säure Selen gefällt, indem die schweflige Säure allen Sauerstoff entzieht und sich in Schwefelsäure verwandelt (SeO_2 und $2\ SO_2$ geben: Se und $2\ SO_3$). Dies ist der gewöhnlichste Weg, das Selen abzuscheiden. Ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure befördert die Abscheidung im hohen Grade. Auch durch Erhitzen mit Salmiak wird das Selen aus Selenigsäure- und Selensäure-Salzen reducirt, indem der Wasserstoff des Ammoniaks sich mit dem Sauerstoff der Säure verbindet (SeO_3 und H_3N geben: $3\ HO$ und Se und N).

Von Kalilauge wird das Selen, wie der Schwefel, aufgelöst, es entstehen Selenkalium und selenigsaures Kali. Lässt man die Lösung an der Luft stehen, so oxydirt der Sauerstoff der Luft das Kalium des Selenkaliums zu Kali (KaO) und Selen scheidet sich in kleinen glänzenden Krystallen aus. Concentrirte Schwefelsäure löst das Selen ebenfalls auf, bei der Verdünnung der Lösung mit Wasser, scheidet es sich aber wieder aus.

Wie oben gesagt, kann das Selen in verschiedenen Zuständen auftreten und ist darnach sein Aeusseres verschieden. Aus einer Lösung von seleniger Säure durch schweflige Säure in der Kälte gefällt, tritt es in prächtig scharlachrothen Flocken auf und die Glaswand erhält einen goldglänzenden Ueberzug. Trocknet man den hydratischen Niederschlag in gelinder Wärme, so giebt er ein dunkelrothes Pulver; erhitzt man ihn aber, noch völlig feucht und hydratisch auf ohngefähr 80° C., so wird das Wasser ausgestossen, indem er sich zu einer dunkelbleigrauen Masse von verhältnissmässig sehr geringem Volumen zusammenzieht. Auch beim Erhitzen in der Flüssigkeit sinkt der rothe, voluminöse Niederschlag

zu einem schweren, schwarzen Pulver zusammen. Schaffgotsch fand das specifische Gewicht des rothen Niederschlags 4,259, das des schwarz gewordenen 4,265, also eben so gross.

Erhitzt man das gefällte rothe Selen trocken, so zeigt sich zuerst, unter geringem Aufblähen und unter Erweichung eine Farbenveränderung, dann schmilzt es zu einer dunkelbleigrauen, zähflüssigen Masse, die auf Glas oder Porzellan ausgegossen, eine metallglänzende, spiegelnde Fläche giebt. Auf dem Bruche erscheint es bei raschem Erkalten glasig (amorph βSe), bei langsamem Erkalten körnig (krystallinisch αSe): in jenem Zustande ist das specifische Gewicht 4,282, in diesem 4,796 (Schaffgotsch, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 68, S. 247. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 308). Die Krystalle, welche sich aus Selenkalium und Selenammonium beim Stehen an der Luft abscheiden, haben nach Hittorf das specifische Gewicht 4,808 bei 15° (Pogg. Annal., Bd. 84, S. 214). Die specifische Wärme des Selens ist nach Regnault 0,837 (in welchem Zustande?).

Das amorphe Selen wird zu krystallinischem, wenn man es einige Zeit auf 80 bis 217° C. erhitzt, am schnellsten bei 125 bis 180° C., und es findet dabei sehr bedeutende Wärmeentwickelung statt, so dass also das amorphe mehr latente Wärme enthält als das krystallinische. Bei einer Masse von 20 Gramm kann die Temperaturerhöhung 40 bis 50° C. betragen (Hittorf a. a. O.).

Das amorphe Selen schmilzt bei ohngefähr 217° C., das krystallinische schmilzt weit schwieriger (Hittorf). Beim Abkühlen bleibt das geschmolzene Selen lange weich und lässt sich dann wie Siegellack zu dünnen biegsamen Fäden ausziehen. Der Siedpunkt des Selens liegt, nach Mitscherlich, bei ohngefähr 700° C., der Selendampf, welcher sich bildet, ist gelb, nicht so dunkel als Schwefeldampf, aber dunkler als Chlorgas; er verdichtet sich in weiten Gefässen zu einem rothen Pulver (Selenblumen analog den Schwefelblumen), in engen zu metallglänzenden Tropfen. Das specif. Gewicht des Dampfes ist noch nicht ermittelt.

Zur Gewinnung, Abscheidung des Selens aus den selenhaltigen Erzen, aus dem selenhaltigen Schwefel und aus dem Schlamme der Schwefelsäurefabriken sind zahlreiche Vorschriften gegeben:

Das Selenblei vom Harze kann auf folgende Weise verarbeitet werden. Man behandelt das gepulverte Mineral mit verdünnter Salzsäure, zur Entfernung des begleitenden kohlensauren Kalks u. s. w. Hierauf digerirt man es, wenn nöthig noch feiner zerrieben, mit Salpetersäure, wodurch selenigsaures Bleioxyd gebildet wird. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure digerirt man dies mit Schwefelsäure; die selenige Säure wird frei, indem schwefelsaures Bleioxyd entsteht. Man setzt nun heisses Wasser hinzu, welches selenige Säure und Schwefelsäure auflöst und fällt aus der Lösung das Selen durch schwefligsaures Ammoniak (siehe oben).

Wöhler lässt das mit Salzsäure behandelte, gepulverte Mineral mit dem gleichen Gewichte verkohltem Weinstein vermengen und das Gemenge eine Stunde lang, mit Kohlenpulver bedeckt, glühen, die erkaltete Masse schnell zerreiben, in einem Filter mit ausgekochtem, siedendem Wasser auslaugen, mit der Vorsicht, dass sie immer von dem Wasser bedeckt ist, und die ablaufende Lösung von Selenkalium in flachen Schalen hinstellen, wo sich das Selen an der Oberfläche in Gestalt einer Rinde abscheidet, die oft zerstört werden muss, um den Zutritt der Luft zu dem unzersetzten Antheil der Flüssigkeit zu erleichtern (siehe oben).

Aus Selenschlamm kann man durch Kochen mit Kalilauge eine Lösung von Selenkalium und Schwefelkalium darstellen und durch Einwirkung der Luft zersetzen lassen und auf gleiche Weise ist das Selen aus selenhaltigem Schwefel zu gewinnen. Wenn nämlich Selen und Schwefel gleichzeitig auf Kali einwirken, so tritt der Sauerstoff des Kalis, dessen Kalium zur Bildung von Selenkalium verwandt wird, nicht an Selen, sondern an Schwefel, es entsteht nicht gleichzeitig selenigsaures Kali (siehe oben), sondern unterschwefligsaures Kali. Magnus empfiehlt, den selenhaltigen Schwefel mit dem achtfachen Gewichte Braunstein in einer Retorte zu erhitzen, wodurch sich Schwefelmangan, schweflige Säure und selenige Säure bilden, welche letztere durch die schweflige Säure, wie oben angegeben, zersetzt wird, so dass Selen sublimirt.

Aus dem Selenschlamme der Schwefelsäurefabrik der Okerhütte bei Goslar (Seite 264), welcher mechanisch übergerissenen Erzstaub, verflüchtigte, leicht condensirbare Stoffe, wie Schwefel, Selen, Quecksilber, arsenige Säure, ferner Schwefelsäure-Salze von Bleioxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und freie Schwefelsäure enthält, habe ich das Selen auf folgendem Wege geschieden. Der Schlamm wird mit Wasser ausgelaugt, zur Entfernung des schwefelsauren Kupferoxyds und Eisenoxyduls, dann getrocknet und mit Salpetersalzsäure digerirt, so lange noch Einwirkung stattfindet. Hierauf wird der Masse Schwefelsäure zugesetzt und sie damit eingedampft bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure und Salzsäure. In der, durch Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Lösung entsteht durch schwefligsaures Ammoniak zuerst ein weisser oder röthlicher Niederschlag, welcher Quecksilber, Chlor und Selen enthält, und nach dem Abfiltriren desselben fällt auf fernern Zusatz von schwefligsaurem Ammoniak und Hinzufügung einer reichlichen Menge Schwefelsäure das Selen nieder. Der quecksilberhaltige Niederschlag wird mit einem Gemenge aus salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Salzsäure eingedampft, bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure und Desoxydation der Selensäure (siehe oben), dann mit Wasser verdünnt und mit schwefligsaurem Ammoniak, wie angegeben, gefällt.

Wöhler vermischt den ausgewaschenen und getrockneten Schlamm mit Salpeter und kohlensaurem Kali und trägt das Gemisch in kleinen Portionen in einen erhitzten Tiegel, wodurch Schwefel und Selen zu

Schwefelsäure und Selensäure oxydirt werden, die an das Kali treten. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Salzsäure versetzt und damit eingedampft, um die Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, dann mit Schwefligsäure-Gas gesättigt und zum Sieden erhitzt, wo sich Selen ausscheidet. Die Behandlung der davon abgegangenen Flüssigkeit mit Schwefligsäure-Gas wird wiederholt, so lange als sie noch Selen giebt.

Beim Verdünnen von Schwefelsäure, welche aus selenhaltigen Mineralien bereitet wurde, scheidet sich Selen als rothes Pulver aus.

Um die letzten Antheile von fremden Körpern, welche dem auf die eine oder andere Weise erhaltenen Selen noch beigemengt sein können, zu entfernen, verwandelt man entweder dasselbe durch Salpetersäure in selenige Säure, sublimirt diese und scheidet daraus nochmals das Selen durch schweflige Säure ab, oder löst man es wiederholt in Kalilauge und lässt es durch Einwirkung der Luft aus der Lösung sich abscheiden. Schliesslich pflegt es gewöhnlich noch destillirt zu werden.

Das Selen bildet, wie oben gesagt, mit Schwefel und Tellur eine Gruppe von Elementen. Die drei Elemente verbinden sich in denselben Verhältnissen mit andern Elementen (die Verbindungsreihen sind aber nicht immer gleich vollständig), ihre Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung haben gleichen chemischen Charakter und, wenn sie krystallisiren, gleiche Krystallform; *sie sind isomorph*. So sind schwefelsaures Kali: KaO, SO_3 und selensaures Kali: KaO, SeO_3, wegen völliger Gleichheit der Form, nicht im Aeussern von einander zu unterscheiden und die beiden Salze können in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren, das heisst in die Masse eines Krystalls eingehen. Die Ursache davon ist, dass Schwefel und Selen in ihren Verbindungen einander vertreten können, ohne dass Veränderung der Form stattfindet, dass Schwefel und Selen selbst isomorph sind. Die Vertretung findet natürlich in dem Verhältnisse der Aequivalentgewichte der beiden Elemente statt, das heisst in dem Verhältnisse von 16 (Schwefel) : 39,3 (Selen). Wenn aber in einem Krystalle 16 Gewichtstheile Schwefel durch 39,3 Gewichtstheile Selen vertreten werden, ohne dass die Form des Krystalls eine Veränderung erleidet, so müssen natürlich 16 Gewichtstheile Schwefel und 39,3 Gewichtstheile Selen denselben Raum erfüllen. So ist es nun in der That. Das specifische Gewicht des Schwefels ist 2,0; 16 Grm. Schwefel (1 Aeq.) sind daher 8 CC. Schwefel $\left(\frac{16}{2} = 8\right)$; das specifische Gewicht des Selens ist 4,81; 39,3 Grm. Selen (1 Aeq.) sind daher ebenfalls 8 CC. Selen $\left(\frac{39,3}{4,81} = 8\right)$. Der Raum, welchen die Aequivalente der beiden Elemente im starren Zustande erfüllen, ist daher gleich gross; *das Aequivalentvolum der beiden Elemente im starren Zustande ist gleich gross*. Die beiden Salze:

KaO, SO_3 (schwefelsaures Kali)
und KaO, SeO_3 (selensaures Kali)

enthalten dieselbe Anzahl von Aequivalenten (oder, wenn man will, Atome) auf dieselbe Weise gruppirt; sie unterscheiden sich von einander nur dadurch, dass an der Stelle, wo im schwefelsaurem Kali 16 Schwefel liegen, im selensauren Kali 39,3 Selen liegen. Da nun aber 16 Schwefel und 39,3 Selen dasselbe Volum besitzen, also denselben Raum erfüllen, so kann der Austausch des Selens für Schwefel und des Schwefels für Selen ohne Formveränderung erfolgen; es ist als wenn aus einem Gebäude ein Stein herausgenommen und durch einen andern, zwar ganz verschiedenartigen aber gleich grossen Stein ersetzt wird. Es war Kopp, welcher zuerst erkannte, dass im Allgemeinen aequivalente Gewichtsmengen der isomorphen Körper gleichen Raum erfüllen (siehe im ersten Bande).

Wir haben das Tellur in die Classe der Metalle, den Schwefel und das Selen in die Classe der Nichtmetalle gestellt und es zeigt sich daher, dass bei dieser Eintheilung, welche sich auf Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität gründet, Elemente von einander getrennt werden, welche in chemischer Hinsicht grosse Aehnlichkeit haben und welche isomorph sind. Der Schwefel stellt bestimmt einen Gegensatz zu den Metallen dar und noch kein Ckemiker hat sich dazu verstanden, denselben wegen seiner chemischen Aehnlichkeit mit dem Tellur in die Classe der Metalle zu stellen. Das Selen leitet die Wärme schlecht, leitet, nach von Bonsdorff, die Elektricität nicht, wird vielmehr, in trockener Luft gerieben, selbst attractorisch und schliesst sich auch durch viele seiner chemischen Eigenschaften unmittelbar an den Schwefel, also an die nichtmetallischen Elemente an. Aber durch die Eigenschaft, aus den Lösungen der selenigen Säure von vielen Metallen, so von Zink, Eisen und selbst Kupfer abgeschieden und durch Schwefelwasserstoff als Schwefelselen gefällt zu werden, reiht es sich an das Tellur, also an die Metalle, und Berzelius stellt es in der That in die Classe der Metalle, neben Tellur. Fischer bemerkt übrigens, dass das Gefälltwerden des Selens durch Metalle aus Lösungen nicht auf demselben Grunde beruhe, auf welchem das Gefälltwerden der Metalle durch andere oxydirbarere, positivere Metalle beruhe, sondern dass es in dem Vereinigungsstreben begründet sei, welches einerseits die Metalle zum Selen und andererseits die Oxyde zu der selenigen Säure haben, dass daher stets gleichzeitig ein Selenmetall und ein Selenigsäure-Salz entstehe und dass nur bei Gegenwart einer stärkeren Säure die Fällung des Selens vollständig erfolge (Pogg. Annalen Bd. 67, Seite 415). Im Gegensatz hierzu hat Hittorff jüngst gefunden (a. o. a. O.), dass Selen im krystallisirten Zustande die Elektricität leite und um so besser, je höher die Temperatur sei. Um die drei Elemente nicht zu trennen, ist neuerlichst von mehreren Chemikern das Tellur in die Classe der Nichtmetalle herübergezogen worden.

Nach Berzelius gehört das Selen in die Gruppe der Amphigene;

seine Verbindungen zerfallen daher in solche, welche sich als Basen verhalten (Selenobasen) und solche, welche die Rolle von Säuren spielen (Selenosäuren); aus der Vereinigung der Selenobasen und Selenosäuren entstehen dann die Selenosalze (Seite 232). Wegen der Seltenheit des Selens sind diese Verbindungen von keinem allgemeinen Interesse.

Das Aequivalent des Selens ist von Sacc, theils durch Abscheidung des Selens aus einer gewogenen Menge seleniger Säure mittelst schwefliger Säure, theils durch die Analyse des selenigsauren Baryts ermittelt worden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, Seite 221). 8,6897 Grm. selenige Säure geben 6,1805 Selen; es bleibt also für Sauerstoff 2,5092 Grm. Da die selenige Säure sicher der schwefligen Säure entspricht, das heisst auf 1 Aeq. Selen 2 Aeq. Sauerstoff enthält (SeO_2), so ergiebt sich aus der gefundenen Zusammensetzung der selenigen Säuren das Aequivalent des Selens zu 39,4. (2,5092 [Sauerstoff] : 6,1805 [Selen] = 16 [2 Aeq. Sauerstoff]: 39,4 *). Die Analyse des selenigsauren Baryts ergab in 100: Baryt 58,05, selenige Säure 41,95. Auf 76,5 Baryt (1 Aeq.) kommen hiernach 55,24 selenige Säure, das ist 1 Aeq. selenige Säure. Zieht man von dieser Zahl das Gewicht von 2 Aeq. Sauerstoff, also 16 ab, so bleibt für das Aequivalent des Selens die Zahl 39,25. Das Mittel beider Bestimmungen ist 39,325.

Erdmann und Marchand schlugen zur Bestimmung des Aequivalents des Selens denselben Weg ein, welchen sie zur Ermittelung des Aequivalents des Schwefels eingeschlagen haben (Seite 232. Journal für praktische Chemie Bd. 55, Seite 202) und kamen zu der Zahl 39,4.

Verbindungen des Selens.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Selen, wie schon oben gesagt, in drei Verhältnissen; es bildet mit demselben die Selensäure, die selenige Säure und das Selenoxyd. Die ersten beiden entsprechen resp. der Schwefelsäure und schwefligen Säure, für das letztere ist kein entsprechendes Schwefeloxyd gekannt.

Selenoxyd.

Bei dem Erhitzen von Selen an der Luft, bis zur Entzündung, verbreitet sich ein durchdringender Geruch nach faulendem Rettig, durch welchen sich die geringsten Spuren von Selen in Erzen zu erkennen geben, wenn man diese vor dem Löthrohre behandelt. Man glaubt, dass dieser Geruch von einem gasförmigen Selenoxyd herrühre, das sich dabei neben seleniger Säure bilde.

---

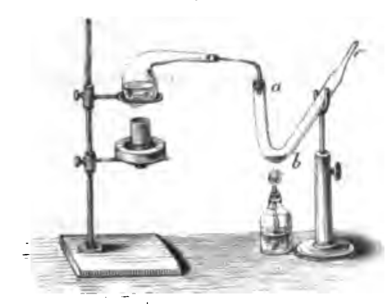
*) Dies ist 492,5, wenn O = 100; in der angegebenen Abhandlung von Sacc steht aber die Zahl 490,38, dies wäre 39,23 wenn H = 1.

Selenige Säure.

Formel: SeO_2 — Aequivalent: 55,3 oder 691. — In 100: Selen 71,2, Sauerstoff 28,8. —

Wenn man Selen in einem Strome Sauerstoffgas stark erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit einer an der Basis weissen, an den Kanten und an der Spitze bläulich grünen, nicht sehr hellen Flamme zu seleniger Säure. Der Fig. 119 abgebildete Apparat kann zu dieser Verbrennung benutzt werden. Die weite gebogene Glasröhre *a b c*, worin sich das Selen bei *b* befindet, steht mit einer kleinen Retorte in Verbindung, in welcher Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali entwickelt wird. Die selenige Säure verdichtet sich im oberen Theil der Röhre in langen, vierseitigen Nadeln. Ihr Dampf hat die Farbe des Chlorgases.

Fig. 119.



Selenige Säure entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure und Salpetersalzsäure auf Selen; das Selen löst sich in diesen Säuren beim Erwärmen mit grosser Leichtigkeit und die Lösung giebt, beim Verdampfen und Erkalten, grosse säulenförmige, längsgestreifte Krystalle von wasserhaltiger Säure, welche grosse Aehnlichkeit mit Salpeterkrystallen haben. Beim Erhitzen verlieren sie das Wasser und es sublimiren Nadeln von wasserfreier Säure. Nach Fischer enthält die auf angegebene Weise, mittelst Salpetersäure bereitete Säure stets gewisse Mengen von Selensäure, welche ihr die Eigenschaft ertheilen, an der Luft feucht zu werden (Pogg. Annalen, Bd. 67, Seite 412).

Die selenige Säure ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol reichlich löslich. Die heiss bereitete wässerige Lösung liefert Krystalle von wasserhaltiger Säure; beim Eindampfen der Lösung zur Trockne scheidet sich etwas Selen aus, indem, nach Fischer, etwas Selensäure gebildet wird (vielleicht eine Verbindung von Selensäure und seleniger Säure; a. a. O.). Aus der wässerigen Lösung der Säure wird das Selen durch verschiedene Metalle, so Eisen, Zink und Kupfer abgeschieden, ferner durch schweflige Säure oder schwefligsaures Ammoniak bei Zusatz einer Säure. Vorzüglich des schwefligsauren Ammoniaks bedient man sich zu dieser Abscheidung (siehe Darstellung des Selens); nur muss man die Flüssigkeit erwärmen, um die letzten Antheile Selen zu erhalten.

Die selenige Säure ist eine starke Säure; sie treibt die Salpetersäure und Salzsäure aus, wird aber durch weniger flüchtige Säuren z. B. Schwefelsäure, Borsäure u. s. w. ausgeschieden. Die neutralen Alkali-

salze reagiren alkalisch, die zweifach sauren Salze reagiren sauer. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die neutralen Salze der übrigen Basen sind schwerlöslich oder unlöslich, werden aber von Salpetersäure gelöst. Selenigsaures Ammoniak wird beim Erhitzen zerlegt und hinterlässt Selen (H_4NO, SeO_2 giebt Se und 3HO und H und N); daher geben auch andere Selenigsäure-Salze, wenn sie mit Salmiak erhitzt werden, Selen.

Das Aequivalent der selenigen Säure ergiebt sich aus der leicht zu ermittelnden Zusammensetzung des selenigsauren Bleioxyds und Silberoxyds, das Verhältniss des Selens zum Sauerstoff in der Säure durch Ausscheidung des Selens aus einer gewogenen Menge der Säure mittelst schwefliger Säure (siehe oben Selen Seite 348).

Weder die Säure noch ein Salz derselben erleidet eine Anwendung.

Selensäure.

Formel: SeO_3 — Aequivalent: 63,3 oder 791. — In 100: Selen 62,2, Sauerstoff 37,8. —

Das Selen wird auf diese höchste Oxydationsstufe gebracht durch Schmelzen mit Salpeter oder salpetersaurem Natron in hoher Temperatur; es entsteht dabei selensaures Kali oder Natron, wie Mitscherlich zuerst erkannte. Aus der Auflösung dieser Salze fällt salpetersaures Bleioxyd unlösliches selensaures Bleioxyd, welches nach dem Auswaschen, in Wasser suspendirt, durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. Es entstehen Schwefelblei, das unlöslich ist und Selensäure, welche sich in dem Wasser löst:

$$\begin{matrix} PbO, SeO_3 \\ HS \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} HO, SeO_3 \\ PbS. \end{matrix}$$

Anstatt des reinen Selens kann man auch Selenblei oder Selenigsäure-Salze nehmen. Enthalten das Selen oder Selenblei Schwefel, so bildet sich beim Schmelzen mit Salpeter zugleich schwefelsaures Kali. Da Selensäure und Schwefelsäure nicht von einander geschieden werden können, so muss man in diesem Falle zuerst selenigsaures Kali oder Natron darstellen, aus der Lösung desselben durch ein Barytsalz die Schwefelsäure fällen, dann durch kohlensaures Alkali den Baryt entfernen und nun das reine Salz auf angegebene Weise mit Salpeter schmelzen.

Die Auflösung der Selensäure kann ohne bemerkbare Zersetzung so weit concentrirt werden, dass ihr Siedepunkt auf 280° C. steigt; durch ferneres Concentriren, wobei der Siedepunkt immer höher steigt, wird sie aber in selenige Säure und Sauerstoff zerlegt. Das specifische Gewicht der concentrirtesten Säure ist 2,60, und sie enthält dann noch etwas mehr als ein Aequivalent Wasser. Sie würde durch fernere Concentration, wenn sie sich dabei nicht zersetzte, wahrscheinlich ein dem Schwefelsäurehydrat entsprechendes Selensäurehydrat (HO, SeO_3) geben. Die

concentrirte Säure erhitzt sich mit Wasser wie die concentrirte Schwefelsäure und zieht wie diese begierig Wasser an.

Zink und Eisen lösen sich in der verdünnten Selensäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und bei Mithülfe von Wärme löst die concentrirte Säure Kupfer, und selbst Gold auf, wobei sie theilweise in selenige Säure verwandelt wird. Platin wird von ihr nicht angegriffen. Mit Salzsäure digerirt, wird sie in selenige Säure verwandelt, indem gleichzeitig Chlor frei wird (SeO_3 und HCl geben SeO_2 und HO und Cl); durch schweflige Säure kann dann das Selen ausgefällt werden. Auf diese Weise lässt sich aus allen Selensäure-Salzen das Selen gewinnen.

Die Selensäure-Salze gleichen hinsichtlich der Form, Farbe, Löslichkeit und der physischen Eigenschaften überhaupt völlig den entsprechenden Schwefelsäure-Salzen; sie sind mit diesen isomorph. Sie verpuffen indess beim Glühen mit Kohle, veranlassen beim Erwärmen mit Salzsäure die Entwickelung von Chlor und werden beim Erhitzen mit Salmiak, auf dieselbe Weise, wie die Selenigsäure-Salze, nämlich unter Abscheidung von Selen, zersetzt (Seite 349), was sie hinreichend von den Schwefelsäure-Salzen unterscheidet.

Aus den Lösungen der Selensäure-Salze fällen Barytsalze selensauren Baryt, der in kalten sauren Flüssigkeiten so unlöslich ist wie der schwefelsaure Baryt, der aber von heisser Salzsäure gelöst wird (Wackenroder). Selensaurer Baryt verwandelt sich beim Glühen unter Wasserstoffgas in Selenbarium, schwefelsaurer Baryt bleibt unverändert (Berzelius). Sowohl jenes als dieses Verhalten kann benutzt werden, um bei gleichzeitigem Vorkommen von Schwefelsäure und Selensäure die Mengen beider Säuren zu bestimmen.

Die Zusammensetzung der Selensäure lässt sich ermitteln, indem man ein Selensäure-Salz, dessen Gehalt an Base bestimmt wurde, mit Salzsäure kocht, bis zur Umwandlung der Selensäure in selenige Säure und dass man dann das Selen mittelst schwefligsauren Ammoniaks fällt (siehe oben).

Selenwasserstoff.

HSe. — Aequivalent: 40,3 oder 503,7. — In 100: Wasserstoff 2,48, Selen 97,52.

Der Selenwasserstoff, die einzige bekannte Verbindung des Wasserstoffs mit Selen, ist das völlige Analogon des Schwefelwasserstoffs.

Wie das Schwefeleisen beim Uebergiessen mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas giebt, so giebt Seleneisen, mit derselben Säure behandelt, Selenwasserstoffgas:

$$FeSe \text{ und } HCl \text{ geben: } FeCl \text{ und } HSe.$$

Das Seleneisen wird durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Selen dargestellt.

Das Selenwasserstoffgas ist farblos und riecht ähnlich dem Schwefelwasserstoffgas. Es übt auf die Athmungswerkzeuge eine so heftige Wirkung aus, dass das Einathmen desselben, selbst in sehr verdünntem Zustande, ein höchst angreifendes und sogar gefährliches Experiment ist.

Von Wasser wird das Gas aufgenommen, die Lösung wird, wie auch das Gas selbst, äusserst leicht zersetzt.

Alle Lösungen von Metallsalzen, selbst die des Eisens und Zinks werden, wenn sie neutral sind, durch Selenwasserstoff gefällt; die entstehenden Metallselenurete haben im Allgemeinen eine schwarze oder dunkelbraune Farbe, mit Ausnahme des Zink-, Mangan- und Cer-Selenurets, welche fleischfarben sind.

Selenschwefel.

SeS_2. — Aequivalent: 71,3 oder 891,2. — In 100: Selen 55,12, Schwefel 44,88.

Selen und Schwefel lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Selenhaltiger Schwefel, der in der Natur hier und da vorkommt, ist rothgelb.

Eine bestimmte Verbindung der beiden Elemente wird erhalten durch Fällen einer Auflösung von seleniger Säure, oder einer angesäuerten Lösung eines geeigneten Selenigsäure-Salzes mit Schwefelwasserstoffgas. Der entstehende Niederschlag von Selenschwefel ist citrongelb, wird aber allmälig schon unter der Flüssigkeit mehr orangefarben und trocknet zu einer rothen Masse ein. Seine Eigenschaften sind im Allgemeinen die seiner Bestandtheile, er ist schmelzbar, destillirbar und brennbar.

Chlor.

Zeichen: Cl oder Chl. — Aequivalent: 35,46 oder 443,25. — Specifisches Gewicht des Chlorgases berechnet von dem Aequivalente: 2,450 oder 2,216. — 1 Vol. Chlorgas = 1 Vol.-Atom ('Cl). — 2 Vol. Chlorgas = 1 Aequivalent oder Aequivalent-Atom, also Aequivalentvolum: 2.

Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein blassgelbes Gas von eigenthümlichem Geruch und höchst energischer Wirkung auf die Respirationsorgane.

Scheele entdeckte das Chlor im Jahre 1774 bei einer Untersuchung über den Braunstein, indem er den Braunstein mit der unter dem Namen Salzsäure bekannten Säure behandelte. Er hielt dasselbe, nach seiner Entstehung, der damals geltenden Ansicht gemäss, für dephlogistisirte Salzsäure, er glaubte nämlich, dass der Braunstein der Salzsäure Phlogiston entzöge. Diesen Namen änderte Berthollet, als die sogenannte antiphlogistische Theorie die phlogistische zu verdrängen anfing,

in oxygenirte Salzsäure um. So galten nun das Chlor und die Salzsäure längere Zeit hindurch für die Verbindungen eines unbekannten Radicals, *Murium* oder *Muriatum* genannt, mit Sauerstoff, nämlich jenes für die höhere, dieses für die niedere Oxydationsstufe desselben. Gay-Lussac und Thénard zeigten im Jahre 1809, dass das Chlor, nach seinem chemischen Verhalten, auch als ein einfacher Stoff betrachtet werden könne, gaben indess der bestehenden Ansicht doch den Vorzug, während Davy, in Folge von fast gleichzeitig angestellten Untersuchungen, sich 1810 bestimmt von derselben lossagte, und dem Chlor seinen Namen (*chlorine*) gab, der von χλωρος, gelblich grün, abgeleitet ist und sich auf seine Farbe im Gaszustande bezieht. Der Umstand, dass es auch bei der höchsten Temperatur nicht gelingt, das Chlor durch Kohle zu zerlegen, und dass bei dem Erhitzen von Metalloxyden, z. B. von Bleioxyd in Chlorgas, eine Quantität Sauerstoff frei wird, welche allemal dem im Oxyde enthaltenen gleich ist, veranlasste Davy vorzüglich, diesen Schritt zu thun, nämlich die Gegenwart von Sauerstoff im Chlor nicht gelten zu lassen, sondern dasselbe für einen einfachen Stoff zu nehmen. Am längsten blieb Berzelius der älteren Ansicht treu, er nannte indess das Chlor, weil ihm die Eigenschaften einer Säure ganz abgehen, Salzsäure-Superoxydul.

Das Chlor ist das erste Glied einer ausgezeichneten und wohlbegränzten natürlichen Gruppe von Elementen, zu welcher noch Brom, Jod und Fluor gehören. Der chemische Charakter dieser vier Elemente ist völlig derselbe und ihre entsprechenden Verbindungen sind isomorph. Man nennt diese Gruppe die Gruppe der Halogene, Halyle oder Salzbilder. Die vier Elemente bilden nämlich nicht, wie der Sauerstoff und die Amphigene überhaupt (S. 232) mit den Metallen basische Verbindungen, Basen, sondern die den Sauerstoffbasen entsprechenden Verbindungen derselben haben den Charakter von Salzen. Daher eben der Name Salzbilder oder Halogene. Die Verbindung des Metalls Natrium mit Sauerstoff z. B. ist die starke Base, Natron; die Verbindung desselben Metalls mit Chlor, das Chlornatrium, ist aber das gewöhnliche Kochsalz, ist der Körper, der im Allgemeinen als Typus der Salze gilt.

So haben wir also ausser den Salzen, welche aus einer Base und einer Säure bestehen, den Sauerstoffsalzen, Sulfosalzen u. s. w. noch Salze, welche keine Säure und keine Base enthalten, sondern welche aus einem Metalle und einem Salzbilder, einem Halogene gebildet sind. Man nennt diese Classe von Salzen Haloidsalze. Die Haloidsalze gleichen in ihren äusseren physikalischen Eigenschaften so sehr den Sauerstoffsalzen und ihr chemisches Verhalten erscheint ebenfalls so sehr dem der Sauerstoffsalze gleich, dass es nicht zu verwundern, dass man dieselben früher für Sauerstoffsalze nahm. Es wird weiter unten davon die Rede sein.

Diejenigen Verbindungen der Salzbilder, welche den Sauerstoffsäuren entsprechend zusammengesetzt sind, haben nicht so entschieden den Cha-

rakter von Salzen, wie die den Sauerstoffbasen entsprechenden Verbindungen, sie können für salzähnliche Verbindungen mit elektronegativem Charakter gelten. Beim Zusammentreffen mit Wasser zersetzen sie sich gewöhnlich mit diesem, der Wasserstoff des Wassers tritt an den Salzbilder, der Sauerstoff an den Körper, welcher mit dem Salzbilder verbunden war, z. B. PCl_3 und 3 HO geben: PO_3 und 3 HCl.

Die Verbindungen der Salzbilder mit Wasserstoff haben ganz den Charakter der Hydrate der Sauerstoffsäuren; sie sind die Säuren, welche Wasserstoffsäuren genannt werden, z. B. Chlorwasserstoffsäure: HCl, Jodwasserstoffsäure: HJ, Fluorwasserstoffsäure: HFl.

Wie die Haloidsalze auf den ersten Blick völlig den Sauerstoffsalzen gleichen, so gleichen die Wasserstoffsäuren den Sauerstoffsäuren. Sie schmecken stark sauer, röthen Lackmuspapier, lösen Metalle, neutralisiren die Basen, kurz verhalten sich, den äusseren Erscheinungen nach, wie die Sauerstoffsäuren, so dass es erklärlich wird, wie man sie früher ebenfalls für Sauerstoffsäuren halten konnte. Und doch ist, wie wir jetzt wissen, der chemische Process bei dem Zusammentreffen der Wasserstoffsäuren mit Metallen und Basen ganz verschieden von dem Processe, welcher bei dem Zusammentreffen der Sauerstoffsäuren mit Metallen und Basen vorgeht.

Diejenigen Metalle, welche von verdünnten Sauerstoffsäuren (Säurehydraten) unter Entweichen von Wasserstoff gelöst werden, in Folge von Wasserzersetzung, werden auch von den Wasserstoffsäuren unter derselben Erscheinung, nämlich unter Wasserstoffentwickelung gelöst, indem das Metall unmittelbar den Wasserstoff deplacirt und ein Haloidsalz mit dem Salzbilder giebt: z. B.

Schwefelsäurehydrat u. Zink geben schwefelsaures Zinkoxyd u. Wasserstoff
HO, SO_3 Zn ZnO, SO_3 (Sauerstoffsalz) H.

Chlorwasserstoffsäure und Zink geben: Chlorzink und Wasserstoff
HCl Zn ZnCl (Haloidsalz) und H.

Die Sauerstoffsäuren geben also mit den fraglichen Metallen ein Sauerstoffsalz und Wasserstoffgas; die Wasserstoffsäuren geben damit ein Haloidsalz und Wasserstoffgas.

Die Sauerstoffsäuren verbinden sich, wie wir wissen, mit den Sauerstoffbasen direct zu Sauerstoffsalzen unter Ausscheidung des Hydratwassers; die Wasserstoffsäuren vereinigen sich mit den Sauerstoffbasen nicht unmittelbar, geben aber damit ebenfalls Salze, und zwar Haloidsalze, indem Wechselzersetzung stattfindet, nämlich der Salzbilder der Wasserstoffsäure an das Metall (oder Radical) der Base, der Wasserstoff der Wasserstoffsäure an den Sauerstoff der Base tritt, so dass also gleichzeitig Wasser gebildet wird, z. B.

Schwefelsäurehydrat u. Kupferoxyd geben: schwefels. Kupferoxyd u. Wasser
HO, SO_3 CuO CuO, SO_3 (Sauerstoffsalz) HO.

Chlorwasserstoffsäure und Kupferoxyd geben: Chlorkupfer und Wasser
HCl CuO $CuCl$ (Haloidsalz) HO.

Im ersten Falle tritt das Kupferoxyd an die Stelle des Wassers des Säurehydrats, im letzteren Falle das Kupfer an die Stelle des Wasserstoffs der Wasserstoffsäure.

Mit den Superoxyden und den sauerstoffreicheren Sauerstoffverbindungen überhaupt, welche den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten, zersetzen sich die Wasserstoffsäuren im Allgemeinen wie mit den Sauerstoffbasen, das heisst es entsteht Wasser und eine dem Superoxyd u. s. w. entsprechende Verbindung des Salzbilders. Diese Verbindungen sind aber so unbeständig, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur und schneller bei etwas erhöhter Temperatur einen Theil des Salzbilders entlassen. Hierauf beruht die Abscheidung der Salzbilder aus ihren Verbindungen (siehe unter Darstellung des Chlors).

Die Nomenclatur der Verbindungen der Salzbilder bietet keine Schwierigkeit dar. Die den Oxyden proportionalen Verbindungen werden Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride genannt, (z. B. Eisenoxyd: Fe_2O_3; Eisenchlorid: Fe_2Cl_3). Die den Oxydulen entsprechenden Verbindungen haben aber nicht den Namen Chloridul, Bromidul u. s. w. erhalten, sondern heissen Chlorüre, Jodüre etc., (z. B. Eisenoxydul: FeO, Eisenchlorür: $FeCl$). Die den Sauerstoffsäuren proportional zusammengesetzten Verbindungen der Salzbilder werden Superchlorüre und Superchloride genannt, (z. B. phosphorige Säure: PO_3, Phosphorsuperchlorür: PCl_3; Phosphorsäure: PO_5, Phosphorsuperchlorid: PO_5), weil die den Superoxyden entsprechenden Verbindungen entweder nicht existiren oder doch, wie schon erwähnt, so äusserst leicht zersetzbar sind, dass man sie nicht dauernd erhalten kann. Geht übrigens ein Salzbilder mit einem anderen Elemente nur eine einzige Verbindung ein, so benennt man diese nicht selten durch Nebeneinanderstellen der Namen; so sagt man z. B. häufiger Chlornatrium als Natriumchlorid, Chlorkiesel als Kieselsuperchlorid. Verbindungen der Chloride, Jodide etc. unter einander werden Doppelchloride, Doppeljodide etc. genannt, sie sind Doppelsalze; Verbindungen der Chloride, Jodide etc. mit Oxyden, heissen Oxychloride, Oxyjodide etc.

Die grosse Aehnlichkeit, welche die Haloidsalze mit den Sauerstoffsalzen zeigen, ohngeachtet ihre Constitution doch ganz verschieden ist, giebt sich am besten zu erkennen, wenn man die Wirkungen starker Säuren und starker Basen auf beide Classen von Salzen vergleicht. Lässt man auf ein Sauerstoffsalz eine stärkere Säure, als es enthält, einwirken, so entsteht bekanntlich ein neues Sauerstoffsalz und die schwächere Säure wird deplacirt, wird abgeschieden. Es ist dies der gewöhnliche Weg zur Darstellung der meisten Sauerstoffsäuren. Giebt man z. B. zu salpeter-

saurem Natron Schwefelsäure, so entsteht schwefelsaures Natron und Salpetersäure wird frei:

$$NaO, NO_5 \text{ und } HO, SO_3 \text{ geben: } NaO, SO_3 \text{ und } HO, NO_5.$$

Es vertauschen, wie man sieht, Natron und Wasser ihre Plätze.

Lässt man auf gleiche Weise auf ein Haloidsalz eine starke Sauerstoffsäure einwirken, so entsteht ebenfalls ein Sauerstoffsalz und es tritt ebenfalls eine Säure auf, aber eine Wasserstoffsäure. Aus Chlornatrium (Kochsalz) und Schwefelsäure z. B. resultiren schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure:

$$NaCl \text{ und } HO, SO_3 \text{ geben: } HCl \text{ und } NaO, SO_3.$$

Es vertauschen hier Natrium und Wasserstoff ihre Plätze. Man kann sich die Zersetzung als eine Folge der Wirkung des prädisponirenden Vereinigungsstrebens der Schwefelsäure denken. Die Schwefelsäure, eine sehr starke Säure, hat grosse Neigung, sich mit einer Base zu vereinigen; das Kochsalz (Chlornatrium) ist keine Base und enthält keine Base, die Säure veranlasst aber, dass das Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers eine Base, das Natron, bildet, mit welcher sie sich vereinigt. Aus dem Wasser wird nun Wasserstoff, aus dem Kochsalz Chlor frei, beide verbinden sich mit einander zu Chlorwasserstoffsäure. Der Process gleicht völlig dem, wie er bei der Einwirkung vieler Metalle auf Sauerstoffsäuren vorgeht, wo der Wasserstoff frei wird, weil kein Element vorhanden, mit dem er sich vereinigt (Seite 46) und die Darstellung des Schwefelwasserstoffs beruht auf demselben Processe (Seite 321).

Giebt man zu der Auflösung eines Sauerstoffsalzes eine stärkere Base als das Salz enthält, so entsteht bekanntlich ein neues Salz und die schwächere Base wird abgeschieden. Dies ist der gewöhnliche Weg zur Abscheidung der Basen aus ihren Salzen. Schwefelsaures Eisenoxydul und Kali z. B. geben schwefelsaures Kali und Eisenoxydul.

$$FeO, SO_3 \text{ und } KaO \text{ geben: } KaO, SO_3 \text{ und } FeO.$$

Das Kali tritt an die Stelle des Eisenoxyduls.

Giebt man auf gleiche Weise zu der Auflösung eines Haloidsalzes eine starke Base, so entsteht ein neues Haloidsalz und es wird ebenfalls eine Base abgeschieden, so dass es in der That den Anschein hat, als sei in dem Haloidsalz eine Base enthalten. Jodeisen und Kali z. B. geben Jodkalium und Eisenoxydul, wie es das folgende Schema zeigt:

$$FeJ \text{ und } KaO \text{ geben: } KaJ \text{ und } FeO.$$

Das Kalium tritt an die Stelle des Eisens.

Wie man versucht hat, die in ihrem Verhalten so ähnlichen Sauerstoffsalze und Haloidsalze, Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren ihrer Constitution nach ähnlich zu machen, davon wird weiter unten die Rede sein.

Das Vereinigungsstreben der Salzbilder zu anderen Elementen ist, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, so gross, dass sie zu den ausgezeichnetsten chemischen Agentien gehören und dass ihr Vorkommen im freien unverbundenen Zustande in der Natur eine Unmöglichkeit ist.

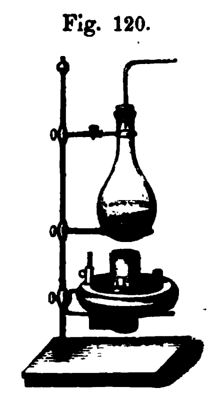
Das Fluor hat sogar wegen des ausserordentlichen Vereinigungsstrebens zu anderen Elementen noch nicht isolirt werden können, da wir keine Gefässe haben, auf welche es nicht einwirkt. Das Chlor ist das verbreitetste der Salzbilder, es findet sich in der Natur vorzugsweise in Verbindung mit dem Metalle Natrium, als Kochsalz, welches in gewissen Gebirgsformationen mächtige Lager bildet (Steinsalz) und in unermesslicher Menge im Meerwasser enthalten ist. Brom und Jod kommen vorzüglich im Meerwasser als Begleiter des Chlors vor, jedoch immer nur in geringer Menge, namentlich das Jod. Das bekannte Mineral Flusspath ist die Hauptquelle des Fluors, dasselbe ist nämlich Fluorcalcium.

Das Vereinigungsstreben des Broms ist stärker als das des Jods, das Vereinigungsstreben des Chlors stärker als das des Broms und Jods. Man kann daher aus jeder Jodverbindung das Jod durch Brom deplaciren, aus jeder Brom- und Jodverbindung das Brom und Jod durch Chlor frei machen.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über die interessante Gruppe der Salzbilder gehen wir nun zur speciellen Betrachtung des Chlors über.

Auf die bequemste Weise scheidet man das Chlor aus der Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) durch Braunstein (Mangansuperoxyd) ab. Man übergiesst in einem Kolben (Fig. 120) sehr grob gepulverten Braunstein mit ohngefähr dem dreifachen Gewichte roher Salzsäure; schon in der Kälte, aber viel lebhafter bei gelindem Erwärmen entwickelt sich das Chlor in Gasgestalt unter Aufbrausen.

Fig. 120.



Das Freiwerden von Chlor beim Zusammentreffen von Chlorwasserstoffsäure und Mangansuperoxyd ist abhängig von der Unbeständigkeit des dem Mangansuperoxyde proportionalen Chlorids (siehe oben Seite 355). Bringt man Chlorwasserstoffsäure und Manganoxydul zusammen, so vertauschen der Wasserstoff und das Mangan die Plätze, es entsteht Wasser, und ein dem Manganoxydul entsprechendes Manganchlorür (Haloidsalz) wird gebildet:

$$HCl \text{ und } MnO \text{ geben } HO \text{ und } MnCl:$$

es wird selbst beim Kochen kein Chlor frei, weil das Manganchlorür eine sehr beständige Verbindung ist. Wendet man aber anstatt des Manganoxyduls: Mangansuperoxyd an, so bildet sich auf ganz gleiche Weise ein dem Superoxyde entsprechendes Superchlorid:

$$2\,HCl \text{ und } MnO_2 \text{ geben } 2\,HO \text{ und } MnCl_2,$$

welches aber schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abgiebt und in höherer Temperatur ganz in Chlorür und Chlor zerfällt:

$$MnCl_2 \text{ giebt: } MnCl \text{ und } Cl.$$

Die Bildung eines dem Mangansuperoxyde entsprechenden Chlorids

im letztern Falle, und das nachherige Zerfallen desselben in Chlorür und Chlor giebt sich durch die Farbenveränderung zu erkennen, welche die Flüssigkeit erleidet. Das dem Superoxyde entsprechende Chlorid löst sich nämlich mit dunkelbrauner Farbe auf, während die Auflösung des Manganchlorürs farblos ist; es entsteht daher beim Uebergiessen des Braunsteins mit der Salzsäure zuerst eine dunkelbraune Lösung und diese entfärbt sich in dem Maasse, als das Chlorid Chlor entlässt. Die gelbe Farbe, welche die Lösung nach beendetem Processe ganz gewöhnlich besitzt, rührt von Eisenchlorid her; der Braunstein des Handels enthält nämlich mehr oder weniger Eisenoxyd. Es ist unerlässlich, dass der Braunstein sehr grob zerstossen angewandt werde, weil er sich, als feines Pulver genommen, in den Entwickelungsgefässen fest auf den Boden setzt und dann natürlich nicht auf die Salzsäure wirken kann.

Nimmt man auf die vorübergehende Bildung von Manganchlorid keine Rücksicht, so lässt sich das Freiwerden von Chlor beim Zusammentreffen von Salzsäure und Braunstein durch das folgende Schema verdeutlichen, in welchem die Zahlen Aequivalente bedeuten.

A.

Vor der Zerlegung.		Nach der Zerlegung.
2 Salzsäure	1 Chlor . . .	1 Chlor
	1 Chlor . . .	1 Manganchlorür.
	2 Wasserstoff	
1 Braunstein	1 Mangan . .	
	2 Sauerstoff .	2 Wasser.

Oder in Zeichen:

MnO_2 und $2HCl$ geben $MnCl$ und $2HO$ und Cl.

Wie man sieht, wird von 2 Aequivalenten der angewandten Salzsäure nur ein Aequivalent Chlor erhalten, das andere bleibt mit Mangan verbunden zurück. Wenn für das eine der beiden Aequivalente Salzsäure ein Aequivalent Schwefelsäure genommen wird, so erhält man dieselbe Menge Chlor, nämlich ein Aequivalent, und es bleibt schwefelsaures Manganoxydul zurück, nämlich:

B.

Vor der Zerlegung.		Nach der Zerlegung.
1 Salzsäure . . .	1 Chlor	1 Chlor
	1 Wasserstoff . .	1 Wasser.
1 Braunstein . .	1 Sauerstoff . . .	
	1 Sauerstoff . . .	
	1 Mangan	
1 Schwefelsäurehydrat	1 Schwefelsäure	1 schwefels. Manganoxydul.
	1 Wasser	1 Wasser.

Oder in Zeichen:

MnO_2 und HCl und HO, SO_3 geben $2HO$ und Cl und MnO, SO_3.

1 Thl. Braunstein, 2 Thle. Salzsäure von 1,13 bis 1,14 specif. Gewicht und reichlich 1 Thl. englische Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser zu verdünnen ist, sind anzuwenden. Da hierbei 2 Gewichtstheile der gewöhnlichen käuflichen Salzsäure ohngefähr durch 1 Gewichtstheil der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure ($SO_3 + 1^1/_2$ aq.) vertreten werden, so lässt sich leicht berechnen, ob die Vertretung vortheilhaft ist oder nicht.

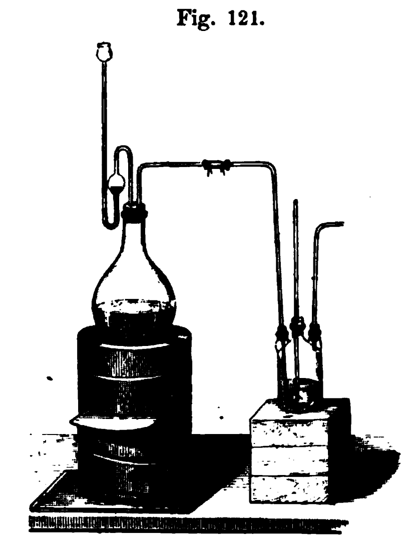
Fasst man die im Vorstehenden angegebenen Gewichtsverhältnisse der Materialien zur Entwickelung von Chlor näher ins Auge, so findet sich, dass die Menge des Braunsteins fast doppelt so gross ist, als sie der Rechnung nach zu sein brauchte. Dieser Ueberschuss wird dadurch gerechtfertigt, dass auch die besten Sorten des im Handel vorkommenden Braunsteins (Pyrolusit) nicht völlig frei sind von Bergart und dass die weniger guten Sorten zum Theil aus Manganoxydhydrat (Manganit) bestehen und nicht unbedeutende Mengen von Eisenoxyd, sowie auch kohlensaurem Kalk enthalten. Der überschüssig angewandte Braunstein geht überdies nicht verloren, da nur derjenige Theil aufgelöst wird, welcher seine Function als chlorentwickelnder Körper erfüllt hat, der übrige unangegriffen zurückbleibt. Dieser rückständige Braunstein, welcher durch wiederholtes Uebergiessen mit heissen Wasser leicht von den löslichen Salzen befreit werden kann, ist selbst werthvoller als der ursprünglich angewandte, weil ihm die fremden Metalloxyde und Kohlensäure-Salze durch die Salzsäure entzogen sind. Mohr empfiehlt deshalb einen noch weit grösseren Ueberschuss von Braunstein anzuwenden, nämlich das Entwickelungsgefäss mit in erbsengrosse Stücken zerstossenem, von dem feinen Pulver durch Absieben befreitem Braunstein ganz anzufüllen und auf 1 Pfund desselben nur 2 bis 3 Unzen Salzsäure einzugiessen. Ein Abdunsten von Salzsäure ist dabei unmöglich, weil die Gase und Dämpfe über eine hohe Braunsteinschicht gehen müssen.

Wie beim Zusammentreffen von Salzsäure mit Braunstein wird Chlor auch frei, wenn Salzsäure mit anderen Sauerstoffverbindungen zusammentrifft, deren Radical entweder mit Chlor gar kein entsprechendes Chlorid, sondern nur ein Chlorür bilden kann (Salzsäure und Bleisuperoxyd), oder deren Radical ein entsprechendes Chlorid bildet, das durch Temperaturerhöhung, wie das Manganchlorid, in Chlorür und Chlor zerfällt (Salzsäure und Ceroxyd). Nach Liebig ist es sogar nur der letzte Fall, in welchem überhaupt Chlor frei werden kann; er nimmt an, dass Oxyde oder Superoxyde, deren Radical kein entsprechendes Chlorid oder Superchlorid zu bilden im Stande ist, beim Uebergiessen mit Salzsäure kein Chlor ausgeben, und erklärt auf diese Weise z. B., weshalb beim Behandeln von Bariumsuperoxyd mit Salzsäure, nicht Chlor, sondern oxydirtes Wasser erhalten wird.

Häufig, und bei der Darstellung grösserer Mengen von Chlor fast allgemein, benutzt man nicht direct die Salzsäure, sondern statt derselben Kochsalz und Schwefelsäure, das sind die Materialien zur Bildung von

Salzsäure. Man übergiesst in einem geräumigen Kolben (Fig. 121) oder einer tubulirten Retorte, deren Hals schräg nach aufwärts gerichtet wird, ein Gemenge aus 3 Thln. Kochsalz und 3 Thln. grob gepulvertem Braunstein mit 8 Thln. englischer Schwefelsäure, die vorher mit der Hälfte bis gleichviel Wasser verdünnt worden sind. Bei gelindem Erwärmen entweicht das Chlorgas unter Aufschäumen. Es ist klar, durch welche Processe das Chlor frei wird. Die Schwefelsäure wirkt zuerst auf das Kochsalz, wie es oben Seite 356 erläutert ist, sie entbindet Salzsäure, und diese Salzsäure wird, wie vorhin angegeben, durch den Braunstein zerlegt. Die Entwickelung von Chlor beim Zusammentreffen von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure ist hiernach also das Resultat von zwei auf einander folgenden chemischen Processen, wo bei dem ersten das Hydratwasser der Schwefelsäure zerlegt wird, bei dem andern wieder dieselbe Menge von Wasser gebildet wird. Angenommen, es seien 2 Aeq. Kochsalz, 1 Aeq. Braunstein und 2 Aeq. Schwefelsäure zusammengebracht worden (2 Thle. Kochsalz, ³/₄ Thle. Braunstein, 2 Thle. Schwefelsäure), so lassen sich diese beiden Processe durch die folgenden beiden Schemata darstellen, in denen die Zahlen Aequivalente bedeuten:

Fig. 121.



I.

Vor der Zerlegung.		Nach der Zerlegung.
2 Aeq. Kochsalz	2 Chlor	2 Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure).
	2 Natrium. . . .	
2 Aeq. Schwefelsäurehydrat	2 Wasserstoff. .	
	2 Sauerstoff. . .	
	2 Schwefelsäure	2 Schwefelsaur. Natron.

II.

2 Chlorwasserstoffsäure	1 Chlor	1 Chlor.
	1 Chlor	1 Manganchlorür.
	2 Wasserstoff. .	
1 Mangansuperoxyd	1 Mangan	
	2 Sauerstoff. . .	2 Wasser.

Oder in Zeichen:

MnO_2 und $2 NaCl$ und $2(HO, SO_3)$ geben: $2(NaO, SO_3)$ und $2 HO$ und $MnCl$ und Cl.

Nach beendeter Zersetzung ist also, bei den angegebenen Verhältnissen, 1 Aeq. Chlor entwichen, und im Rückstande befinden sich 2 Aeq. schwefelsaures Natron und 1 Aeq. Manganchlorür.

Man erkennt, dass der in II. veranschaulichte Zersetzungsprocess ganz derselbe ist, wie er beim Uebergiessen von Braunstein mit flüssiger Salzsäure stattfindet (siehe oben A.); man bekommt nur die Hälfte des Chlors der Salzsäure — und hier des angewandten Kochsalzes — da die andere Hälfte durch Mangan gebunden wird.

Vermindert man die Menge des Kochsalzes um die Hälfte, nimmt man also 1 Aeq. Kochsalz, 1 Aeq. Braunstein und 2 Aeq. Schwefelsäure (1 Thl. Kochsalz, $^3/_4$ Thle. Braunstein, 2 Thle. Schwefelsäure), so wird ganz dieselbe Menge von Chlor erhalten, nämlich der ganze Chlorgehalt des Kochsalzes, indem 1 Aeq. Schwefelsäure an das aus dem Braunstein entstandene Manganoxydul tritt; nämlich:

I.

Vor der Zerlegung.		Nach der Zerlegung.
1 Kochsalz . . .	1 Chlor	1 Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure).
	1 Natrium . . .	
1 Schwefelsäurehydrat	1 Wasserstoff. .	
	1 Sauerstoff . .	
	1 Schwefelsäure	1 Schwefelsaur. Natron.

II.

1 Salzsäure . . .	1 Chlor	1 Chlor.
	1 Wasserstoff. .	1 Wasser.
1 Braunstein . .	1 Sauerstoff. . .	
	1 Sauerstoff. . .	
	1 Mangan	
1 Schwefelsäurehydrat	1 Schwefelsäure	1 schwefelsaures Manganoxydul.
	1 Wasser	1 Wasser.

Oder in Zeichen:

$$MnO_2 \text{ und } NaCl \text{ und } 2HO, SO_3 \text{ geben } MnO, SO_3 \text{ und } NaO, SO_3 \text{ und } 2HO \text{ und } Cl.$$

Bei Anwendung dieses Verhältnisses der Materialien ist nun der Process derselbe, wie beim Uebergiessen von Braunstein mit einem Gemische aus Salzsäure und Schwefelsäure (siehe oben B.).

In Rücksicht auf das, was oben über die Beschaffenheit des Braunsteins gesagt wurde, muss in Wirklichkeit die Menge des Braunsteins grösser genommen werden, als es die Theorie erfordert, und in Rücksicht auf die Neigung des Natrons, mit der Schwefelsäure ein saures Salz zu bilden, ist es auch, zur Erleichterung der Zersetzung, zweckmässig, so viel Schwefelsäure anzuwenden, dass zweifach schwefelsaures Natron entstehen kann. Das oben mitgetheilte Verhältniss der Materialien: 1 Thl. Kochsalz, 1 Thl. Braunstein, $2^2/_3$ Thle. englische Schwefelsäure und die

Hälfte des Gewichts derselben Wasser ist deshalb als das passendste empfohlen, ja es kann die Menge des Braunsteins noch vergrössert werden, da der Ueberschuss ja nicht verloren geht.

Wenn man die Entwickelung von Chlor auf die angegebene Weise, nämlich als das Resultat von zwei auf einander folgenden Processen erklärt, so hat die Zerlegung des Wassers in dem ersten Processe (I.) und die Wiederentstehung des Wassers im zweiten Processe (II.) nichts Auffallendes. Demohngeachtet hat diese Zerlegung des Wassers und sofortige Wiederentstehung desselben, in demselben Gemisch, einige Chemiker veranlasst, das Freiwerden des Chlors auf eine andere Weise zu erklären, nämlich anzunehmen: dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Braunstein schwefelsaures Manganoxydul sich bilde, der freiwerdende Sauerstoff das Natrium des Kochsalzes zu Natriumoxyd oxydire, welches sich mit einem andern Theile Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron verbinde. Das folgende Schema, in welchem das Hydratwasser der Schwefelsäure unberücksichtigt bleibt und die Zahlen Aequivalente bedeuten, macht diese Zerlegung deutlich:

Vor der Zerlegung.		Nach der Zerlegung.
1 Chlornatrium	1 Chlor	1 Chlor.
	1 Natrium . .	1 schwefelsaures Natron,
1 Schwefelsäure	1 Schwefelsäure	
1 Mangansuperoxyd	1 Sauerstoff. . .	
	1 Manganoxydul	1 schwefelsaures Manganoxydul.
1 Schwefelsäure	1 Schwefelsäure	

Oder in Zeichen:

$$NaCl \text{ und } 2SO_3 \text{ und } MnO_2 \text{ geben } NaO, SO_3 \text{ und } MnO, SO_3 \text{ und } Cl.$$

Man sieht, dass sich auch hiernach das früher angegebene Verhältniss der Materialien als das zweckmässigste herausstellt. Da beim Zusammenbringen von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure eben so gut, wie beim Uebergiessen von Braunstein mit flüssiger Salzsäure zuerst eine braune Flüssigkeit entsteht, so ist die anfängliche Bildung von Manganchlorid unzweifelhaft.

Soll das auf die eine oder andere Weise entwickelte Chlorgas über Wasser gesammelt werden, so muss dies eine Temperatur von wenigstens 30° C. besitzen, weil sonst ein grosser Verlust an Gas, in Folge seiner Auflöslichkeit in kaltem Wasser, stattfindet, und weil sonst das Entweichen des Chlorgases von der Oberfläche des Wassers der Wanne, dem Experimentator grosse Unbequemlichkeit verursacht. Will man das Gas nicht sogleich benutzen, sondern aufbewahren, so sammelt man es in Flaschen, die man, nachdem sie mit dem Gase gefüllt sind, unter dem Wasser der Wanne durch Glasstöpsel verschliesst, welche mit Fett bestrichen sind.

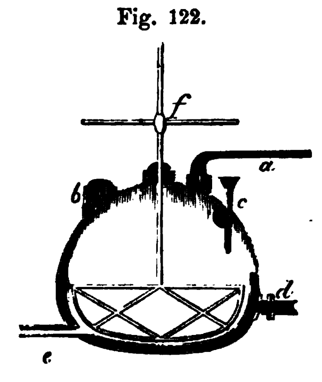
Wenn das Gas auf diese Weise über Wasser aufgesammelt werden

soll, ist es überflüssig, dasselbe vorher zu waschen, da das Wasser in diesem Falle das etwa dabei befindliche Salzsäuregas absorbirt; im anderen Falle muss es durch eine Waschflasche geleitet werden (Figur 121). Sehr bequem für den gewöhnlichen Gebrauch sind die Seite 330 Fig. 116 und 117 abgebildeten Waschflaschen.

Soll das Gas getrocknet werden, so muss man es durch eine mit Stücken von Chlorcalcium angefüllte Röhre leiten, die 2 oder 3 Fuss lang ist, da die Erfahrung gezeigt hat, dass sich das Gas, wegen seines geringen Diffusionsvermögens, sehr schwierig vollkommen trocken erhalten lässt; es ist dreimal schwieriger zu trocknen als Kohlensäuregas. Ueber Quecksilber kann das Chlorgas nicht gesammelt werden, da es sich direct mit diesem Metalle verbindet. Für die meisten Zwecke genügend, kann man Gefässe mit Chlorgas auf die Weise füllen, dass man das Gas durch ein langes Gasleitungsrohr auf den Boden derselben treten lässt. Die leichte atmosphärische Luft wird durch das Chlorgas aus dem Gefässe verdrängt; die gelbe Farbe des Chlorgases giebt das Mittel ab, an welchem man erkennt, dass das Gefäss vollständig mit demselben angefüllt ist.

In Fabriken benutzt man zur Darstellung des Chlorgases ein bleiernes, fast kugelförmiges Gefäss, von 5 — 6 Fuss Durchmesser, eine Art Destillirblase, wie sie in Fig. 122 im Durchschnitt abgebildet ist. Man bringt das Gemenge von 1 Braunstein und 1 Kochsalz in dasselbe, und giebt so viel verdünnte Schwefelsäure (aus den Bleikammern, wenn eine Schwefelsäurefabrik vorhanden) hinzu, als $2^2/_3$ concentrirter Säure entspricht. Der untere Theil des bleiernen Gefässes ist von einem eisernen Mantel umgeben, wie es die Abbildung zeigt, und in den so gebildeten Zwischenraum leitet man durch das Rohr *d* Wasserdampf, um durch Erhitzung des bleiernen Gefässes die Entwickelung des Chlors zu bewirken. Durch das Rohr *a* wird das Chlor nach dem Orte seiner Bestimmung geleitet. *b* ist eine weite Oeffnung, um die festen Materialien einzutragen, sie ist durch eine Klappe oder durch einen mit Wasser abgesperrten Deckel geschlossen; *c* ist ein gebogener Trichter von Blei zum Einfüllen der Säure; *f* ist ein hölzerner Rührer und *e* ein Rohr, durch welches der Inhalt des Bleigefässes nach beendetem Processe abgelassen wird. Zur Entwickelung des Chlors aus Salzsäure und Braunstein kann ein Gefäss von Blei nicht mit Sicherheit angewandt werden, weil diese Säure auf das Blei wirkt, also die Entwickelung von Wasserstoffgas verursacht, welches mit Chlorgas ein unter Umständen von selbst explodirendes Gemisch erzeugt. Es wäre wichtig, ein Material zu besitzen, welches anstatt des Glases bei diesem Processe benutzt werden könnte. Gefässe

Fig. 122.



von Silber werden angegriffen, denn das Chlorsilber ist nicht ganz unlöslich in Salzsäure.

Oxland hat vorgeschlagen, das Chlorgas für die technische Verwendung desselben zu Chlorkalk u. s. w. auf die Weise darzustellen, dass man Salzsäuregas mit atmosphärischer Luft gemengt durch einen Raum leitet, der glühende Ziegelsteine oder Bimsstein enthält. Der Wasserstoff des Salzsäuregases wird durch den Sauerstoff der Luft verbrannt und es tritt Chlorgas gemengt mit Stickstoffgas auf. Um etwa dabei befindliches unzersetztes Salzsäuregas zu entfernen, lässt man das Gasgemenge durch Wasser gehen, dann leitet man es zu dem Kalkhydrat, um Chlorkalk zu gewinnen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 60, Seite 192).

Wenn man, nach Maumené, salpetersaures Ammoniak und Salmiak zusammen erhitzt, so findet Wechselzersetzung statt und es treten Chlorgas, Stickstoffgas und Wasser auf:

$$2\,(H_4NO, NO_5) \text{ und } H_4NCl \text{ geben: } Cl \text{ und } 5\,N \text{ und } 12\,HO.$$

Die Zersetzung erfolgt bei grösseren Mengen unter gefahrvoller Explosion, welche man durch eine Beimengung von Sand verhüten kann. Man nimmt 75 Thle. trockenes salpetersaures Ammoniak, 25 Thle. Salmiak und 400 Thle. Sand. Die Zersetzung ist von wissenschaftlichem Interesse, aber ganz ungeeignet für die Darstellung von Chlor benutzt zu werden.

Das Chlor ist ein blassgelbes Gas von eigenthümlichem, erstickendem Geruche. Es lässt sich, selbst stark mit Luft verdünnt, nicht einathmen, erregt heftigen Reiz in der Luftröhre, Husten und Beengung der Brust, selbst Blutspeien. Man kann nicht vorsichtig genug beim Arbeiten mit Chlorgas sein, und wer kranke Lungen hat, bleibe davon. Schnupfen und ein fieberhafter Zustand sind die gewöhnlichen Folgen des Experimentirens mit Chlor, wobei übrigens eine Cigarre ein treffliches Schutzmittel abgiebt. Durch Einathmen von ammoniakhaltiger oder schwefelwasserstoffhaltiger Luft und von warmem Wasserdunst lassen sich die durch Chlor hervorgerufenen heftigen Zufälle mildern.

Das specifische Gewicht des Gases ist von Gay-Lussac und Thénard 2,47 gefunden worden; das Chlorgas gehört also zu den Gasen, bei denen das Aequivalent durch 2 Volumina ausgemacht wird; das berechnete specifische Gewicht ist hiernach 2,45.

Von Wasser wird das Chlorgas absorbirt; die Lösung, Chlorwasser genannt, ist gelblich, schmeckt herbe schrumpfend und besitzt den Geruch und andere Eigenschaften des Chlors (siehe unten Chlorwasser). Nach Pelouze nimmt Wasser von 9 bis 10° C. die grösste Menge des Gases auf, nämlich 2,75 Vol. desselben, unterhalb und oberhalb dieser Temperatur weniger, so bei 0° C. 1,8 Vol., bei 12 — 14° C. 2,6 Vol., bei 30° C. 2,1 Vol. (vgl. auch Riegel u. Walz. Jahrb. f. pract. Pharm. Bd. 9, S. 154).

In der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers verbindet sich das Chlor mit dem Wasser zu einem blassgelben, durchscheinenden, krystallinischen Hydrate. Wenn man während des Winters mit Chlorgas arbeitet,

verstopft nicht selten das entstehende Hydrat die Gasleitungsröhren. Um das Hydrat zu erhalten, hat man nur nöthig, gewaschenes Chlorgas in durch Eis abgekühltes Wasser zu leiten. Nach Faraday enthält das Hydrat 10 Aeq. (72 Proc.) Wasser. Schon bei geringer Temperaturerhöhung giebt es unter Aufbrausen Chlorgas aus und es hinterbleibt Chlorwasser.

Das Chlorhydrat gehört zu den wenigen Verbindungen, in denen ein einfacher Körper mit einem zusammengesetzten verbunden ist. Man hat darauf aufmerksam gemacht, dass es auch als ein Wasserstoffsuperoxyd betrachtet werden könne, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist, als ein Wasserstoffsuperoxychlorid: $HOCl + 9$ aq.

Die wässerige Lösung des Chlors hält sich unverändert, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt wird; durch Einwirkung von Sonnenlicht erleidet sie aber eine Zersetzung; das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff aus dem Wasser zu Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff des Wassers wird in Gasgestalt frei. Eine höcht interessante chemische Wirkung des Lichts! Die Wirkung ist um so kräftiger, je intensiver das Licht, sie zeigt sich sehr bald in directen Sonnenstrahlen, äussert sich aber sehr allmälig bei gewöhnlichem zerstreutem Tageslichte. Ist durch Sonnenlicht der Zersetzungsprocess eingeleitet, so schreitet er dann auch noch im Dunkeln fort (Draper, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 37, S. 103). Nach Millon bildet sich in Chlorwasser, wenn es von Licht (wahrscheinlich zerstreutem) getroffen wird, eine Spur unterchloriger Säure und Salzsäure (2Cl und HO geben: ClO und HCl), wie durch eine Auflösung von Manganchlorür zu erkennen, welche dann darin einen schwarzen Niederschlag von Mangansuperoxyd hervorbringt, was vorher nicht der Fall ist. Diese Zersetzung kann aber nicht weit vorschreiten, da unterchlorige Säure und Salzsäure nur in sehr verdünnten Lösungen neben einander bestehen können.

Nach Davy und Faraday lässt sich das Chlorgas bei 15° C. schon durch einen Druck von 4 Atmosphären in den tropfbar flüssigen Zustand überführen, nach Niemann indess doch erst durch einen Druck von 6 Atmosphären bei 0° und $8^1/_2$ Atmosphären bei 12,5° C. Jedenfalls gehört das Chlorgas zu den leichter condensirbaren Gasen, die leicht durch die kräftig wirkenden Kältemischungen von starrer Kohlensäure und Aether ohne besonderen Druck verdichtet werden können. Das verflüssigte Chlor ist eine dunkelgrüngelbe, dünnflüssige Flüssigkeit von ohngefähr 1,3 specif. Gewicht. Zur Darstellung des tropfbarflüssigen Chlors ohne so kräftig wirkende Kältemischungen, lässt man die Materialien zur Entwickelung von Chlorgas, also Salzsäure und Braunstein (Niemann) oder zweifach schwefelsaures Kali, Kochsalz und Braunstein (Mohr, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 22, S. 162), in starken zugeschmolzenen Glasröhren auf einander wirken oder lässt man Chlorhydrat in solchen Röhren sich zerlegen (Davy und Faraday). Das Letztere zerfällt nämlich unter diesen Umständen, das heisst unter dem starken Drucke, bei 35° C. in zwei Flüssigkeiten, eine leichtere hellgelbe, welche eine

wässerige Lösung von Chlorgas ist, und in eine schwerere tiefer gelbe, das verflüssigte Chlor (siehe übrigens Seite 200).

Das Chlor ist nicht brennbar und verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff, ohngeachtet viele Verbindungen dieser beiden Elemente auf indirectem Wege erhalten werden können. Es verbindet sich auch nicht direct mit Stickstoff und Kohlenstoff. Mit allen übrigen Elementen aber, Nichtmetallen sowohl als Metallen, geht es direct Verbindungen ein; es ist dasjenige Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur das kräftigste Vereinigungsstreben besitzt. Aus diesem Grunde kann es eben in der Natur nicht im freien Zustande vorkommen, wie Sauerstoff, Schwefel u. a. und kann es, frei gemacht, nicht lange im freien Zustande verharren, es wäre denn, dass es der Chemiker in Glasgefässen eingeschlossen hielte, auf welche es nicht einwirkt.

Vermischt man Chlorgas und Wasserstoffgas, so erfolgt keine Vereinigung der beiden Elemente zu Chlorwasserstoffsäure, wenn das Gemisch im Dunkeln aufbewahrt wird, aber im gewöhnlichen zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmälig vor sich und wenn ein directer Sonnenstrahl das Gemisch trifft, so tritt sie augenblicklich unter heftiger Explosion ein. Wiederum eine höchst interessante chemische Wirkung des Lichtes! Auch der electrische Funken und eine Flamme bringen das Gemisch zum Explodiren. Nach Draper erlangt das Chlorgas dadurch, dass es längere Zeit hindurch dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, die Eigenschaft, sich auch im Dunkeln mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff zu vereinigen.

Durch sein ausserordentlich grosses Vereinigungsstreben zum Wasserstoff ist das Chlor im hohen Grade ausgezeichnet und seine Wirkungen auf wasserstoffhaltige Körper erklären sich daraus. Es zerlegt nämlich die meisten Körper, welche Wasserstoff enthalten, und stets entsteht dabei Chlorwasserstoffsäure. Senkt man eine angezündete Kerze in Chlorgas, so erlischt die Flamme, aber die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und fährt fort mit rother Flamme zu verbrennen, welche stark russt, indem vorzugsweise der Wasserstoff verbrennt. Diese Flamme erlischt, wenn man die Kerze in die Luft bringt. Papier, welches man in Terpentinöl ($C_{20}H_{16}$) getaucht hat, entzündet sich, wenn es an einem Drahte in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder gebracht wird, der Wasserstoff wird durch das Chlor verbrannt und der Kohlenstoff scheidet sich in Russgestalt aus.

Bei der Einwirkung von Chlor auf organische Körper tritt das Chlor gewöhnlich als Substitut für den entzogenen Wasserstoff in die frühere Verbindung ein, wodurch zahlreiche, neue, chlorhaltige, organische Verbindungen gebildet werden, sogenannte abgeleitete Verbindungen oder Derivate. Aus der Essigsäure: $C_4H_3O_3$ entsteht z. B. auf diese Weise Chloressigsäure: $C_4Cl_3O_3$.

Höchst bemerkenswerth ist die Wirkung, welche das Chlor bei Ge-

genwart von Wasser auf oxydirbare Körper ausübt. Giebt man z. B. zu einer Auflösung von wässeriger schwefliger Säure Chlorwasser, oder leitet man Chlorgas durch dieselbe, so wird augenblicklich die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Das Chlor wirkt also hier oxydirend, wirkt wie Salpetersäure, welche ihren Sauerstoff unter denselben Umständen theilweis abgiebt. Die Oxydation erfolgt durch Wasserzersetzung. Treffen nämlich Chlor, Wasser und ein oxydirbarer Körper zusammen, so findet, ohne Ausnahme, durch das vereint wirkende Vereinigungsstreben des Chlors zum Wasserstoff und des oxydirbaren Körpers zum Sauerstoff, Zersetzung des Wassers statt; das Chlor bildet mit dem Wasserstoff des Wassers Chlorwasserstoffsäure, der Sauerstoff des Wassers tritt an den oxydirbaren Körper. In unserem Falle: Cl und HO und SO_2 geben: HCl und SO_3. Durch diese Wirkung wird das Chlor zu einem der kräftigsten Oxydationsmittel und es kann nicht auffallen, dass dieselbe mit Veranlassung war, das Chlor für einen sauerstoffhaltigen und zwar sauerstoffreichen Körper zu nehmen.

Die zerstörende Wirkung, welche das Chlor auf die meisten organischen Körper ausübt, wird am leichtesten an der Wirkung desselben auf Farbestoffe erkannt. Diese werden nämlich dadurch zerstört oder, wie man sagt, gebleicht und zwar die stickstofffreien weiss, die stickstoffhaltigen gelb. Das Chlor entzieht hierbei entweder den Farbestoffen direct Wasserstoff und zerlegt sie auf diese Weise oder es veranlasst Wasserzersetzung und Oxydation des Farbestoffs durch den Sauerstoff des Wassers. In beiden Fällen entsteht Chlorwasserstoffsäure, was bei dem Bleichprocesse berücksichtigt werden muss.

Mit Phosphor und Schwefel verbindet sich das Chlor sehr leicht direct und schon bei gewöhnlicher Temperatur und ersterer verbrennt in Chlorgas zu Chlorphosphor.

Das Vereinigungsstreben des Chlors zu den Metallen ist ebenfalls ausserordentlich; es verbindet sich mit allen Metallen direct und schon bei gewöhnlicher Temperatur. Antimon, Wismuth und einige andere Metalle entzünden sich und geben das Schauspiel eines Feuerregens, wenn man sie gepulvert und etwas erwärmt in Chlorgas schüttet. Zusammengewickeltes unächtes Blattgold (Messing), wird in dem Gase glühend und ist dasselbe an einem dünnen Drahte von Messing, Neusilber, Kupfer oder Eisen befestigt, so entzündet es diese. Das Chlor zeigt also bei gewöhnlicher Temperatur zu den Metallen ein eben so grosses Vereinigungsstreben, wie es der Sauerstoff meistens erst in höherer Temqeratur, bei Glühhitze, zeigt. Bei sehr niederer Temperatur ist das Vereinigungsstreben des Chlors sehr schwach. Selbst die Metalle Kalium und Natrium behalten bei — 80° in Chlor ihren Metallglanz (?) und flüssiges Chlor lässt sich über metallisches Antimon destilliren. Aber Arsen, Phosphor, Schwefel verbinden sich noch bei — 90° C. mit Chlor (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, Seite 160).

Auf die Lösungen der alkalischen Basen (Alkalien und alkalischen

Erden) wirkt Chlor in ähnlicher Weise, wie Schwefel, es entsteht gleichzeitig ein Chlormetall (Haloidsalz) und ein Sauerstoffsalz, nämlich entweder ein Salz der unterchlorigen Säure: ClO oder der Chlorsäure ClO_5. Der Sauerstoffgehalt der Säure bedingt auch hier das Verhältniss, in welchem Chlormetall und Sauerstoffsalz gebildet werden. Entsteht Chlorsäure-Salz, so werden auf 1 Aeq. desselben 5 Aeq. Chlormetall gebildet, indem 5 Aeq. des Oxyds ihren Sauerstoff zur Bildung der Chlorsäure hergeben müssen, z. B.

$$6 KaO \text{ und } 6 Cl \text{ geben: } 5 KaCl \text{ und } KaO, ClO_5.$$

Brom und Jod wirken auf ganz gleiche Weise auf die alkalischen Basen.

Die Chemie hat den Gewerben wenige Körper geliefert, deren Anwendung ausgedehnter und wichtiger als die des Chlors wäre. Das Chlor ist das Bleichmittel des neuen Bleichverfahrens; man benutzt bei demselben entweder die wässerige Lösung des Gases (das Chlorwasser) die, wenn sie so verdünnt ist, dass sie nur ein bis anderthalb Procent des Volumens an Chlorgas enthält, keinen sehr starken Geruch besitzt und ohne Nachtheil für die Arbeiter gebraucht werden kann, oder aber, man wendet den durch Einleiten von Chlorgas in Kalkhydrat gebildeten Chlorkalk an, der seine Wirksamkeit dem Gehalte an unterchloriger Säure verdankt (siehe unterchlorige Säure, Chlorkalk).

Das Chlor ist das allgemein gebräuchliche Mittel zur Zerstörung von Ansteckungsstoffen und wird auch häufig benutzt zur Beseitigung übeler Gerüche. Wie nämlich das Chlor auf die organischen Farbestoffe zersetzend wirkt, so wirkt es auch zerstörend auf organische Riechstoffe und auf die Miasmen und Contagien, welche ebenfalls aus organischen Körpern bestehen. Um Hospitalzimmer von Ansteckungstoffen oder Räume von übeln Gerüchen zu reinigen, entwickelt man das Chlor am besten aus Chlorkalk. Schon beim Hinstellen von Chlorkalk in flachen Schaalen erfolgt durch die Wirkung der Kohlensäure der Luft eine langsame Entwickelung von Chlor; durch Vermischen desselben mit saurem schwefelsaurem Kali oder durch Zugiessen von Salzsäure kann diese Entwickelung beliebig verstärkt werden. Früher wandte man zu demselben Zwecke ein Gemenge von Kochsalz und Braunstein an, dass man in einem irdenen Gefässe von Zeit zu Zeit mit etwas Schwefelsäure übergoss (Morveau'sche Räucherungen).

Chlorwasser, *Aqua chlorata*. Die wässerige Auflösung des Chlorgases ist in neuerer Zeit ein sehr geschätztes Arzneimittel geworden und wird in den Laboratorien in allen den Fällen gebraucht, wo eine geringe Menge von Chlor in Anwendung kommen soll. Zur Darstellung des Chlorwassers leitet man gewaschenes Chlorgas durch ein enges Gasleitungsrohr in destillirtes Wasser, dessen Temperatur auf ohngefähr 10° C. erhalten wird, bis dasselbe gesättigt ist, was sich durch gelbliche Färbung zu erkennen giebt.

Nach Mohr vertheilt man das zur Absorption des Chlorgases be-

stimmte Wasser in mehreren mit Glasstöpeln versehenen Flaschen auf die Weise, dass die Flaschen zu einem Drittheil, höchstens zur Hälfte, damit gefüllt werden, leitet dann abwechselnd das gewaschene Chlorgas in die eine und andere derselben, bis der Raum über dem Wasser vom Gase grünlich gefärbt erscheint, und schüttelt dann das Wasser mit dem Gase tüchtig durch, indem man von Zeit zu Zeit den Stöpsel lüftet, um Luft eindringen zu lassen. Das Einleiten des Gases wird so oft wiederholt, als noch beim Schütteln Absorption stattfindet. Auf 1 Pfd. Wasser reicht 1 bis $1^1/_2$ Unze concentrirte Salzsäure aus.

Ein sehr zweckmässiges Verfahren zur Bereitung des Chlorwassers ist von Liebig angegeben worden. Man füllt 3 bis 4 Glasretorten mit weitem Bauche und langem Halse mit frisch ausgekochtem Wasser, den Bauch ganz, den Hals zur Hälfte, und lässt es darin vollkommen erkalten; hierauf legt man die Retorte verkehrt, nämlich mit der Wölbung, auf einen Strohkranz, so dass Bauch und Hals nach oben gerichtet stehen, und leitet mittelst eines langen Gasleitungsrohrs das Chlorgas durch den Retortenhals in den Bauch der Retorte, wie es Fig. 123 zeigt. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, das ersteres anfangen will, aus dem Retortenhalse auszufliessen, hört man auf, Chlorgas einzuleiten und verfährt auf dieselbe Weise mit einer zweiten und dritten Retorte. Durch gelindes Bewegen, Schütteln, befördert man die Absorption des Gases und leitet dann aufs Neue Gas hinein, bis das Wasser vollkommen gesättigt ist. Nach diesem Verfahren verliert man kein Chlor, das Gas wird leicht vom Wasser absorbirt, da es frei ist von Luft, und man ist vor den schädlichen Wirkungen des Chlors vollkommen gesichert. Es ist wahr, das bei dem Ausgiessen des Chlorwassers aus den Retorten, in Folge der heftigen Erschütterung durch die eindringende Luft, Chlor entweicht, aber der verständige Arbeiter kann durch Anwendung von tubulirten Retorten und passendes Lüften des Stöpfels beim Ausgiessen auch diesen Uebelstand beseitigen.

Fig. 123.



Gut bereitetes Chlorwasser muss eine gelbliche Farbe besitzen und Lackmuspapier bleichen, ohne es zuvor zu röthen. Es muss stark Chlor abdunsten lassen und einen herben, nicht sauren Geschmack besitzen. Die Menge des Chlors, welche es enthält, richtet sich, vorausgesetzt, dass *lege artis* operirt wurde, nach der Temperatur des Absorptionswassers. Um es für den Fall, dass es als Arzneimittel dienen soll, von möglichst gleichförmigem Gehalte zu bekommen, muss man Wasser von der Temperatur unserer Keller (10—12° C.) zur Absorption verwenden, da diese

Winter und Sommer mit Leichtigkeit zu geben ist. Nach den oben Seite 364 gemachten Angaben kann es dann 2,6 bis 2,7 Volumprocente Gas enthalten, aber man wird bei dem in den Officinen vorräthigen Präparate wohl nur auf 1,66 bis 2 Volumprocent rechnen können, was einem Gehalte von 2,5 bis 3 Gran Chlor in der Unze entspricht. Auch von solchem Chlorwasser dunstet noch stark Chlorgas ab, und erst wenn der Gehalt auf etwa 2 Gran in der Unze herabsinkt, ist dies nicht mehr so bedeutend der Fall (Geiseler).

Im Allgemeinen lässt sich die gute Beschaffenheit des Chlorwassers, namentlich auch die gehörige Sättigung, von dem Geübten am Aeussern und dem Bleichvermögen erkennen. Die genauere Prüfung auf den Gehalt an Chlor kann durch Vermischen mit Ammoniakflüssigkeit, Ansäuren des Gemisches mit Salpetersäure, und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd ausgeführt werden. Man wägt entweder den entstandenen Niederschlag (Chlorsilber), worin 24,7 Proc. Chlor enthalten sind, oder man wendet eine Silberlösung von bestimmtem Gehalte an und berechnet aus der verbrauchten Menge derselben die Menge des Chlors. Da 4,8 Thle. salpetersaures Silberoxyd 1 Thl. Chlor ausfällen, so zeigen je 60 Gran (ein Quentchen) von einer aus 23 Gran des Silbersalzes und 97 Gran Wasser dargestellten Lösung, bei Anwendung von 240 Gran (einer halben Unze) Chlorwasser zur Prüfung je 1 Proc. Chlor an. Die Prüfung lässt sich schnell und genau ausführen.

Auch Eisenvitriol kann, wie zur Prüfung des Chlorkalks und des Braunsteins (siehe diese), so zur Prüfung des Chlorwassers auf den Chlorgehalt benutzt werden. Man trägt in eine abgewogene Menge des Chlorwassers von einer abgewogenen Menge reinen Eisenvitriols (siehe diesen) so lange ein, bis eine mit einem dünnen Glasstabe herausgenommene Probe der Flüssigkeit, in einem Tropfen einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz, die man auf einen Porzellanteller gesprengt hat, eben anfängt, einen blauen Niederschlag hervorzubringen, als Beweis, dass eine Spur des Eisensalzes überschüssig zugesetzt worden ist. Aus der verbrauchten Menge des Eisensalzes berechnet sich leicht die Menge des Chlors. Da 7,84 Thle. Eisenvitriol durch 1 Thl. Chlor in Eisenoxydsalz (resp. Chlorid) umgewandelt werden, so zeigen je $37^1/_2$ Gran Eisenvitriol, bei Anwendung von 480 Gran (einer Unze) Chlorwasser zur Prüfung, je ein Procent Chlor an. Man hat also nur die verbrauchten Grane des Salzes durch 37,5 zu dividiren, um den Procentgehalt des Wassers an Chlor zu erfahren.

Durch Einwirkung von Licht wird, wie oben erwähnt, das Chlorwasser zersetzt, es entsteht Salzsäure und Sauerstoff wird frei; es muss deshalb vor Licht geschützt aufbewahrt und in geschwärzten Gläsern dispensirt werden. Korkstöpsel dürfen zum Verschliessen der Gläser, worin es enthalten, nicht angewandt werden, da das Chlor auf Kork wie auf organische Substanzen im Allgemeinen zersetzend einwirkt; das Wasser wird sauer in Folge der Bildung von Salzsäure. Nur wenn die Menge

der Salzsäure, die sich auf diese Weise oder durch Einwirkung von Licht gebildet hat, beträchtlich ist, röthet das Wasser hineingetauchtes Lackmuspapier, ehe es dasselbe bleicht; aber auch die kleinste Menge Salzsäure lässt sich darin durch Lackmuspapier leicht nachweisen, wenn man das freie Chlor auf die von Langlois, Fordos und Gélis bei der Untersuchung der Trithionsäure- und Tetrathionsäure-Salze befolgte Weise, nämlich durch Schütteln mit Quecksilber entfernt (Herzog).

Das freie Chlor ist leicht an dem Geruche und an der bleichenden Wirkung auf Lackmuspapier zu erkennen. In den Chloriden wird das Chlor am sichersten und gewöhnlichsten durch salpetersaures Silberoxyd nachgewiesen, welches in den Lösungen derselben einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringt, der am Lichte violett wird, sich auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit leicht löst, aber ganz unlöslich ist in Salpetersäure und in sauren Flüssigkeiten überhaupt. Auch durch das Löthrohr lässt sich das Chlor erkennen. Bringt man nämlich in eine Perle von Phosphorsalz, welche durch Kupferoxyd grün gefärbt ist, ein Chlorid, so wird die Flamme beim Daraufblasen von Chlorkupfer blau gefärbt.

Die quantitative Bestimmung des Chlors in Chloriden geschieht fast ohne Ausnahme als Chlorsilber. Man fällt durch salpetersaures Silberoxyd das Chlorsilber aus der angesäuerten Lösung bei Ausschluss von Licht, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, zu welchem ein anderes, gleich schweres als Tara gemacht ist, süsst ihn aus, trocknet und wägt, wobei das unter gleichen Umständen getrocknete andere Filter als Tara benutzt wird (Seite 169). Sehr genau lässt sich häufig die Menge des Chlors durch Fällen mit einer Silberlösung von gekanntem Silbergehalte ermitteln, wie es oben bei der Prüfung des Chlorwassers angegeben ist (siehe auch Seite 170, wo als Beispiel dieser Art von quantitativer Bestimmung der Körper, die Bestimmung des Silbers durch ein Chlorid erläutert ist).

Mit der Bestimmung des Aequivalents des Chlors haben sich in neuerer Zeit Marignac, Maumené und Laurent beschäftigt. Marignac schlug denselben Weg ein, welcher von Berzelius schon früher eingeschlagen worden war und welcher diesen Chemiker zu dem Aequivalente 442,65 geführt hatte.

Das chlorsaure Kali ist unzweifelhaft nach der Formel: $KaO, Cl\,O_5$ zusammengesetzt; es enthält also 1 Aeq. Kalium, 1 Aeq. Chlor und 6 Aeq. Sauerstoff. Beim Glühen gehen die 6 Aeq. Sauerstoff weg und es bleibt 1 Aeq. Chlorkalium: $KaCl$. Man erfährt daher auf diese Weise das Aequivalent des Chlorkaliums. Fällt man dann aus der Lösung des Chlorkaliums durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber, so kommt man zu dem Aequivalente des Chlorsilbers, denn 1 Aeq. Chlorkalium giebt 1 Aeq. Chlorsilber ($AgCl$). Ermittelt man nun die Zusammensetzung des Chlorsilbers, entweder dadurch, dass man bestimmt, wie viel Chlorsilber aus

einer gewogenen Menge Silber erhalten wird, oder indem man das Chlorsilber durch Wasserstoffgas reducirt, so erfährt man die Menge des Chlors und Silbers in 1 Aeq. Chlorsilber, das sind die Aequivalente des Chlors und des Silbers. Zieht man schliesslich von dem Aequivalente des Chlorkaliums das Aequivalent des Chlors ab, so bleibt als Rest das Aequivalent des Kaliums. Das Aequivalent des Silbers lässt sich auch auf die Weise finden, dass man ermittelt, wie viel Chlorkalium erforderlich ist, um ein gegebenes Gewicht in Salpetersäure gelösten Silbers als Chlorsilber zu fällen, wobei sich das Gewicht des Chlorkaliums zu dem Gewichte des Silbers wie das Aequivalent des ersteren zum Aequivalente des letzteren verhält, denn 1 Aeq. Chlorkalium fällt 1 Aeq. Silber als Chlorsilber.

Marignac (Berzelius, Jahresbericht Bd. 25, S. 33. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 180) erhielt durch Glühen des chlorsauren Kalis, unter Beachtung aller das Resultat möglichst sichernder Vorsichtsmaassregeln, 60,839 Proc. Chlorkalium; der Sauerstoffgehalt des Salzes beträgt daher 39,161 Proc. Auf 6 Aeq. Sauerstoff, das ist 600 Gewichtstheile Sauerstoff*), welche in 1 Aeq. des Salzes enthalten sind (siehe oben), kommen hiernach 932,14 Gewichtstheile Chlorkalium, welche 1 Aeq. Chlorkalium ausmachen (39,161 : 60,839 = 600 : x).

Bei fünf Versuchen fällten 65,9876 Grm. Chlorkalium (log. 1,8194624) 95,5448 Grm. Silber als Chlorsilber (log. 1,9802071). 932,14 Chlorkalium, das ist 1 Aeq. Chlorkalium (log. 2,9694811) fällen hiernach 1349,66 Silber, welche 1 Aeq. Silber sind (KaCl giebt: AgCl).

Zur Ermittelung des Aequivalents des Chlorsilbers wurden zwei Versuchsreihen angestellt, nämlich die Menge des Chlorsilbers bestimmt, welche aus einer gewogenen Menge von Chlorkalium und welche aus einer gewogenen Menge von Silber resultirte.

In fünf Versuchen gaben 76,836 Grm. Chlorkalium (log. 1,8855647) 147,793 Grm. Chlorsilber (log. 2,1696538). Auf 932,14 Chlorkalium (1 Aeq.) kommen also 1792,96 Chlorsilber, welche 1 Aeq. Chlorsilber darstellen. — Bei vier Versuchen wurden von 341,773 Grm. Silber**) (log. 2,5337377) 454,020 Grm. Chlorsilber erhalten (log. 2,6570750). 1349,66 Silber, das ist 1 Aeq. (log. 3,1302244), geben hiernach 1792,92 Chlorsilber (1 Aeq.).

Nimmt man aus den beiden für das Aequivalent des Chlorsilbers erhaltenen Zahlen, nämlich 1792,96 und 1792,92, das Mittel, so erhält man die Zahl 1792,94 für das Aequivalent des Chlorsilbers. Zieht man

---

*) Marignac hat bei seinen Versuchen das Aequivalent des Sauerstoffs = 100 gesetzt.

**) Sowohl in Berzelius Jahresberichte als auch in den Annalen der Pharmacie steht bei dem ersten Versuche die Zahl 78,853 Grm. Silber für 79,853 Gramm.

von dieser das Aequivalent des Silbers 1349,66 ab, so bleibt die Zahl 443,28 für das Aequivalent des Chlors, das ist 35,46, wenn das Aequivalent des Wasserstoffs = 1. Zieht man von dem Aequivalente des Chlorkaliums: 932,14 das Aequivalent des Chlors ab, so bleibt 488,86 für das Aequivalent des Kaliums *).

Der wohl begründete Vorwurf, welchen man dem eben beschriebenen Verfahren zur Ermittlung des Aequivalents des Chlors machen kann, ist, dass sich die Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Glühen kaum auf eine Weise ausführen lässt, welche das Resultat des Versuchs völlig sicher stellt. Es kann nämlich kaum vermieden werden, dass beim Erhitzen des Salzes ein Theil in Staubform fortgerissen wird und so der Zersetzung entgeht. Daher kommt es, dass Maumené von 100 chlorsaurem Kali nicht 60,839 Chlorkalium, wie Marignac, sondern nur 60,791 Chlorkalium erhielt.

Wäre es möglich, das Aequivalent des Silbers direct vom Sauerstoff oder von dem mit Genauigkeit und Sicherheit ermittelten Aequivalente eines anderen Elementes abzuleiten, so hätte die Ermittlung des Aequivalents des Chlors nicht die mindeste Schwierigkeit, da sich die Zusammensetzung des Chlorsilbers mit Leichtigkeit genau finden lässt. Maumené hat es aus der Analyse des oxalsauren und essigsauren Silberoxyds, mit Zugrundlegung der Zahl 75 für das Aequivalent des Kohlenstoffs berechnet, und die Zahl 1350,32 erhalten (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 60, S. 174). Die Reduction des Chlorsilbers durch Wasserstoff ergab ihm anfangs, dass 100 Silber sich mit 32,736 Chlor vereinigen, später, als grössere Mengen dem Versuche unterworfen wurden, ergab sich die Zahl 32,856. Auf 1 Aeq. Silber (1350,32) kommen hiernach 443,66 Chlor, welche das Aequivalent darstellen (35,49 wenn H = 1). Diese Zahl ist kein einfaches Multiplum vom Aequivalente des Wasserstoffs, von 12,5, wie es die Aequivalente vieler anderer Elemente sind; Maumené meint, dass das wirkliche Aequivalent des Chlors 443,75 sein könne (35,5 wenn H = 1), nämlich das 71fache des Gewichts vom Volum-Atom des Wasserstoffs, von 6,25.

Wie oben angegeben, erhielt Maumené von 100 chlorsaurem Kali 60,791 Chlorkalium, darnach berechnet sich das Aequivalent des Chlorkaliums zu 930,26 (siehe oben Seite 372). Zieht man davon 1 Aeq. Chlor, 443,66 ab, so bleibt für 1 Aeq. Kalium die Zahl 486,6.

Von 100 Chlorkalium erhielt Maumené 192,75 Chlorsilber, während Berzelius 192,4, Marignac 192,35 und Pelouze 192,19 erhielten. In 192,75 Chlorsilber sind nach Maumené's Aequivalenten

*) Die von Marignac selbst berechneten Aequivalente weichen von den angeführten dadurch ein wenig ab, dass von ihm das Gewicht sämmtlicher Körper auf den leeren Raum berechnet wurde, und dass von Berzelius der Analyse des chlorsauren Silberoxyds, der Leichtzersetzbarkeit dieses Salzes wegen, kein Stimmrecht beigelegt wurde. Marignac hat für das Aequivalent des Silbers die Zahl 1349.

des Silbers und Chlors 47,668 Chlor enthalten (1793,98 (Aeq. des Chlorsilbers): 443,66 (Aeq. des Chlors) = 192,75 : x); zieht man diese von 100 Chlorkalium ab, so bleiben für Kalium 52,332 und 1 Aeq. Chlor (443,66), verbindet sich hiernach mit 487,07 Kalium, welche Zahl das Aequivalent des Kaliums repräsentirt (47,668 : 52,332 = 443,66 : x). Maumené meint, dass wahrscheinlich die Zahl 487,5 das richtige Aequivalent des Kaliums ausdrücke, welche das 78fache von 6,25, das ist vom Volumatome des Wasserstoffs ist.

Laurent hat die Richtigkeit der von Maumené für das Aequivalent des Chlors angenommenen Zahl 443,75 (35,5) auf folgende Weise darzuthun gesucht. Er nahm zwei Probirkölbchen, etwa von der Grösse eines Eies, mit langen Hälsen, brachte sie auf einer Wage ins Gleichgewicht, auf deren einer Schale das Gewicht 5,38125 Grm. lag. Diese Zahl ist nämlich die Summe von 3 × 1,350 (Aeq. des Silbers) und 3 × 0,44375 (vorausgesetztes Aeq. des Chlors). Er nahm nun von dieser Schale 3 × 1,350 Grm. weg und ersetzte dieselben durch reines Silber, das er in eins der Kölbchen gab. In beide Kölbchen, in das leere und das Silber enthaltende, wurden nun gleiche Mengen reiner Salpetersäure und Salzsäure gegossen, beide Kolben zugleich aufs Feuer gesetzt, die Flüssigkeit darin zur Trockne verdampft und sie zuletzt in der Oeffnung einer rothglühenden Muffel erhitzt bis zum Schmelzen des Chlorsilbers. Hierauf wurden beide Kolben zugleich wieder auf die Wage gebracht, nachdem das übrige auf der Schale liegende Gewicht: 1,331 (das ist 5,381 — 3 × 1,35) hinweggenommen war. Es zeigte sich völliges Gleichgewicht, als Beweis der Richtigkeit des angenommenen Aequivalents für Chlor 443,75 (Pharmaceut. Centralblatt 1849. S. 565).

Die grosse Aehnlichkeit, welche im Allgemeinen Sauerstoffsalze und Chloride, Haloidsalze überhaupt, zeigen, ist die Ursache gewesen, dass das Chlor so lange für eine Sauerstoffverbindung gehalten wurde. Man glaubte sich nämlich berechtigt, von dieser Aehnlichkeit auf Gleichheit der Constitution schliessen zu dürfen, und da man der Ansicht war, dass, ohne Ausnahme, die Salze Verbindungen seien von sauerstoffhaltigen Säuren und Basen, so nahm man diese Bestandtheile, nämlich Säure und Base, auch in den Chloriden an. Um daher z. B. das Salz, welches wir jetzt Chlorkalium nennen ($KaCl$), mit dem Salze, welches schwefelsaures Kali genannt wurde und noch wird (KaO, SO_3), hinsichtlich der Zusammensetzung in Uebereinstimmung zu bringen, betrachtete man das erstere Salz als bestehend aus Kali und Muriumsäure oder hypothetisch trockner Salzsäure, als KaO, MuO_2. Die hypothetisch trockne Salzsäure wurde hiernach, wie man sieht, für eine Verbindung von 1 Aeq. Murium (11,4) mit 2 Aeq. Sauerstoff (16) gehalten; das Chlor galt für eine höhere Oxydationsstufe des Muriums, für MuO_3, für oxydirte Salzsäure, und das gewöhnliche Salzsäuregas für eine Verbindung von 1 Aequivalent hypothetisch trockner Salzsäure mit 1 Aequivalent Wasser. Wie nun

nach dieser Ansicht die salzsauren Salze, unsere Chloride, entstehen, wenn Salzsäure und Metalloxyd, Chlor und Metalle u. s w. zusammengebracht werden, erklärt sich hieraus leicht von selbst. Salzsäure und Kali z. B. geben salzsaures Kali (KaO, MuO_2) unter Ausscheidung des Wassers der Salzsäure; oxydirte Salzsäure (Chlor) und Kalium geben wasserfreies salzsaures Kali, indem die erstere ein Drittheil ihres Sauerstoffs an das Metall abtritt (Ka und $MuO_3 = KaO, MuO_2$); Salzsäure giebt mit Eisen: salzsaures Eisenoxydul und Wasserstoff, indem das Eisen auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers der Salzsäure oxydirt wird: $MuO_2 +$ HO und Fe geben $MuO_2 + FeO$ und H; mit Braunstein giebt die Salzsäure: oxydirte Salzsäure und salzsaures Manganoxydul, indem 1 Aeq. Sauerstoff des Braunsteins an 1 Aeq. hypothetisch trockne Salzsäure tritt, ein anderes Aequivalent dieser Säure aber sich mit dem Manganoxydul verbindet [$2 (MuO_2 + HO)$ und MnO_2 geben: $MnO + MuO_2$ und MuO_3 und $2 HO$].

Als die Ansicht, dass das Chlor eine Sauerstoffverbindung sei, aufgegeben wurde, lag es sehr nahe, die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze und der so ähnlichen Chloride auf eine der eben erwähnten gerade entgegengesetzten Weise in Uebereinstimmung zu bringen, nämlich anzunehmen, dass die ersteren den letzteren analog zusammengesetzte Verbindungen erster Ordnung seien. Ueberträgt man im schwefelsauren Kali den Sauerstoff des Kalis auf die Schwefelsäure, so wird das Salz zu einer Verbindung von Kalium mit einem zusammengesetzten Salzbilder: SO_4 zu $KaSO_4$, also ähnlich dem Chlorkalium: $KaCl$, welches die Verbindung des Kaliums mit dem einfachen Salzbilder Chlor ist.

Nach dieser Ansicht, welche in neuester Zeit wieder die Aufmerksamkeit in hohem Grade auf sich gezogen hat, und mehr und mehr ausgebildet worden ist, sind alle Salze Verbindungen von basischen Radicalen (Basylen) mit Salzradicalen (Halylen). In den Chloriden, Bromiden, Jodiden, Fluoriden — das, was für Chlor gesagt ist, gilt ganz auch für Brom, Jod und Fluor — ist das Basyl, das Metall, mit einem einfachen Halyle vereinigt, in den Sauerstoffsalzen aber mit einem zusammengesetzten Halyle. Nennt man das zusammengesetzte Halyl der Schwefelsäuresalze (SO_4) Sulfan und bezeichnet man dasselbe mit Sa, so wird z. B. das schwefelsaure Kali zu Sulfankalium: $KaSa$, also ganz analog dem Chlorkalium: $KaCl$. Die Salze der Salpetersäure werden auf gleiche Weise zu Nitraniden, wenn man der Salpetersäure den Sauerstoff der Base zusagt; salpetersaures Natron: NaO, NO_5 z. B. wird zu Nitrannatrium oder Natriumnitranid: $Na NO_6$.

Auch die Säuren erhalten dann sämmtlich eine gleiche Constitution. Das Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3, dessen Zusammensetzung auf den ersten Blick so sehr abweicht von der Zusammensetzung der im chemischen Verhalten so ähnlichen Salzsäure, wird dann zu Sulfanwasserstoffsäure: $H Sa$, also ganz ähnlich der Salzsäure, welche Chlorwasserstoff-

säure: HCl ist. Alle Säuren sind hiernach Salze, welche Wasserstoff als Basyl enthalten.

Man erkennt leicht, dass nach dieser Binar-Theorie der Salze, wie man sie nennt, auch die Oxyde und Sulfurete als Verbindungen von demselben Salz-Typus gelten können, dass man sich in den Oxyden und Sulphureten das Chlor der Chloride resp. durch Sauerstoff und Schwefel vertreten denken kann. KaO, KaS, KaCl, $KaSO_4$, HCl, HSO_4 sind alle Verbindungen vom Salz-Typus. Die Entdeckung des Cyans, einer aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Verbindung (C_2N), welche im chemischen Verhalten ganz das Analogon vom Chlor, Jod und Brom ist, hat die Existenz von zusammengesetzten Körpern, welche als Elemente fungiren können, zuerst dargethan, und durch sie wurde auch Berzelius vorzüglich veranlasst, die Ansicht aufzugeben, dass das Chlor eine Sauerstoffverbindung sei. Denn nachdem ein Körper aufgefunden war, welcher unzweifelhaft keinen Sauerstoff enthielt und der doch wie das Chlor mit Metallen Salze gab, brauchte man auch nicht mehr auf das Vorhandensein von Sauerstoff im Chlor zu bestehen. (Siehe Cyan und im ersten Bande.)

Verbindungen des Chlors.

Chlorwasserstoffsäure.

Syn.: Salzsäure, Hydrochlorsäure. — Formel: HCl oder $'H_2\,'Cl_2$. — 36,46 oder 455,7. — In 100: Wasserstoff 2,74 Chlor 97,26. — Aequivalentvolumen: 4.

2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas	0,1382 oder 0,125
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Chlorgas	4,9004 oder 4,432
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Chlorwasserstoffgas . .	5,0386 oder 4,557,

also specifisches Gewicht $\frac{5,0386}{4}$ oder $\frac{4,557}{4}$ = 1,2596 oder 1,139.

Die Chlorwasserstoffsäure gehört zu den bei chemischen Arbeiten am häufigsten gebrauchten Körpern. Die flüssige, wasserhaltige Säure ist schon lange unter den Namen: Salzgeist, Salzsäure, Kochsalzsäure, *Acidum muriaticum* (von *murias*, Seesalz) bekannt. Im reinen Zustande, als Gas, wurde die Säure zuerst von Priestley im Jahre 1772 erhalten. Davy bewies im Jahre 1810, dass sie aus Chlor und Wasserstoff bestehe.

In der Natur kommt die Chlorwasserstoffsäure nur unter den Exhalationen von Vulcanen vor.

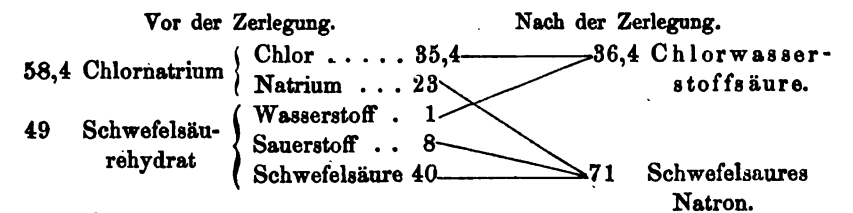
Chlor und Wasserstoff können sich, wie oben erwähnt (Seite 365), unter Einwirkung des Lichtes direct zu Chlorwasserstoffsäuregas verbinden. Mischt man nämlich gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas mit einander, so erfolgt zwar im Dunkeln keine chemische Vereinigung

der beiden Gase — es sei denn, dass das Chlorgas vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt worden wäre (Draper) — aber schon bei gewöhnlichem Tageslichte geht die Vereinigung langsam vor sich, das Gasgemisch verliert die gelbliche Farbe und ändert sich vollständig in Chlorwasserstoffsäuregas um, und im directen Sonnenlichte findet die Vereinigung unter heftiger Explosion Statt. Um diese Explosion zu zeigen, lässt man die beiden Gase in einer weissen Flasche, die mit einer Hülle von Pappe umgeben ist, über dem Wasser der pneumatischen Wanne zusammentreten, verschliesst die Flasche unter dem Wasser mit einem Korke, und schleudert sie bei hellem Sonnenschein aus der Hülle ins Freie. 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Wasserstoffgas geben 2 Maass Chlorwasserstoffsäuregas; die chemische Vereinigung ist von keiner Volumveränderung begleitet.

Wasserstoffgas verbrennt im Chlorgas zu Chlorwasserstoffsäure. Um dies zu zeigen, zündet man das, aus einer unten aufwärts gebogenen Gasleitungsröhre lebhaft ausströmende Wasserstoffgas an, und senkt die Flamme, die Entwickelungsflasche mit der Hand haltend, nach und nach in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder ein. Die Flamme nimmt im Chlorgase eine weissbläuliche Farbe an, sie vergrössert sich und man sieht sehr bald weisse Nebel von Chlorwasserstoffsäure aufsteigen (Bussy).

In Folge der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff entsteht fast immer Chlorwasserstoffsäure, wenn Chlor mit wasserstoffhaltigen Körpern zusammentrifft (Chlor und Ammoniak, Chlor und organische Körper), selbst das Wasser wird unter Mitwirkung des Sonnenlichtes durch Chlor zerlegt (Seite 365).

Man bereitet die Chlorwasserstoffsäure stets durch Zerlegung des Kochsalzes (Chlornatrium) mittelst Schwefelsäure. Auf welche Weise beim Zusammentreffen von Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat Chlorwasserstoffsäure entsteht, ist schon oben bei der Darstellung des Chlors erläutert worden (Seite 360). Denkt man sich gleiche Aequivalente Kochsalz und Schwefelsäure angewandt, so lässt sich der Process auf folgende Weise anschaulich machen.



Es gilt indess in Betreff der Menge von Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des Kochsalzes in der Praxis genommen werden muss, im Allgemeinen ganz das, was Seite 143 bei der Bereitung der Salpetersäure über die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure gesagt worden

ist. Bei der Neigung des Natrons und der Schwefelsäure, sich mit einander zu zweifach schwefelsaurem Natron: $NaO, SO_3 + HO, SO_3$ zu verbinden, entsteht nämlich, wenn gleiche Aequivalente Kochsalz und Schwefelsäure (10 Thle. Kochsalz, 9 Thle. englische Schwefelsäure) zusammengebracht werden, zunächst dies saure Salz, die Hälfte Kochsalz bleibt unzersetzt und man erhält daher zunächst nur die Hälfte Chlorwasserstoffsäure. Erst in höherer Temperatur vermag auch das zweifach schwefelsaure Natron, durch sein Schwefelsäurehydrat, zersetzend auf das noch vorhandene Kochsalz einzuwirken; erhitzt man daher die Masse, nachdem, wie angegeben, die Hälfte der Chlorwasserstoffsäure daraus erhalten ist, stärker und stärker, so entweicht fortwährend Chlorwasserstoffsäure und endlich bleibt nur neutrales schwefelsaures Natron zurück, wie es das obige Schema zeigt. Zur vollständigen Zersetzung ist indess Glühhitze, also eine Temperatur erforderlich, welche Glasgefässe nicht ohne zu schmelzen ertragen können. Wendet man auf 1 Aeq. Kochsalz $1^1/_2$ Aeq. Schwefelsäure an (10 Thle. Kochsalz, $13^1/_2$ englische Schwefelsäure), so geht die Zersetzung schon viel leichter vor sich, und nimmt man endlich auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. Schwefelsäure (10 Thle. Kochsalz, 18 Thle. englische Schwefelsäure), so erfolgt sie am leichtesten und bei nur wenig hoher Temperatur, da das zweifach schwefelsaure Natron ein ziemlich leicht schmelzbares Salz ist. Es gilt also als Regel, dass bei der Bereitung der Chlorwasserstoffsäure in Glasgefässen auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. Schwefelsäure zu nehmen sind, wo dann als Endresultat der Einwirkung Chlorwasserstoffsäure und zweifach schwefelsaures Natron erhalten werden, wie es das folgende Schema zeigt, in denen die Zahlen Aequivalentgewichte darstellen:

Vor der Zerlegung.				Nach der Zerlegung.		
58,4	Kochsalz	35,4	Chlor	36,4	Chlorwasserstoffs.	
		23	Natrium			
49	Schwefelsäurehydrat	1	Wasserstoff			
		8	Sauerstoff			
		40	Schwefels.	71	schwefels. Natron.	Zweifach schwefelsaures Natron.
49	Schwefelsäurehydrat			49	Schwfelsäurehydrat.	

Wird die Schwefelsäure unverdünnt, wenn auch nach und nach in kleinen Antheilen, auf das Kochsalz gegeben, so ist die Reaction äusserst heftig; es entwicket sich schon in der Kälte stürmisch Chlorwasserstoffsäuregas unter starkem Schäumen und erhitzt man später, um die Zersetzung zu vollenden, die Masse bis zum Schmelzen, so droht dieselbe wegen der zähflüssigen Beschaffenheit überzusteigen. Wasserdampf tritt auch gegen das Ende des Zersetzungsprocesses, ohngeachtet der ziemlich hohen Temperatur, nicht oder doch nur in sehr geringer Menge auf, da

das zweifach schwefelsaure Natron sogar 8 Aeq. Wasser zu binden vermag (Seite 124).

Wendet man die Schwefelsäure mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser verdünnt an (Säure von 1,720 oder 1,66 specif. Gew.), so findet zwar ebenfalls noch in der Kälte Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas Statt, aber die Masse schäumt weit weniger stark, wird wegen des vorhandenen Wassers leichter flüssig und steigt bei vorsichtigem Erhitzen nicht bedeutend. Auch in diesem Falle geht die Chlorwasserstoffsäure zum grössten Theil als Gas, frei von heissem Wasserdampf über, nur die letzten Antheile werden von dem Antheile Wasser, den das zweifach schwefelsaure Natron nicht bindet, zurückgehalten und treten in Verbindung mit diesem als heisser Salzsäuredampf auf.

Nimmt man endlich die Schwefelsäure mit $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser verdünnt (Säure von 1,6 specif. Gew.), so findet in der Kälte so gut wie keine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas Statt, beim Erwärmen giebt das Gemisch Chlorwasserstoffsäuregas in reichlicher Menge, aber ein nicht unbeträchtlicher Theil der Säure geht erst beim Sieden der Masse mit Wasserdampf als heisser Salzsäuredampf über.

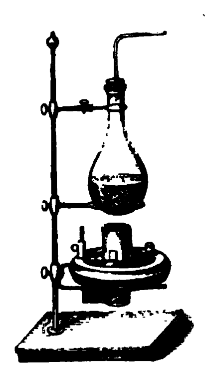
Die Verunreinigungen, welche sich in der englischen Schwefelsäure finden können, müssen bei der Bereitung der Chlorwasserstoffsäure sorgfältig beachtet werden. Enthält die Schwefelsäure nämlich Untersalpetersäure oder Salpetersäure, so tritt neben der Chlorwasserstoffsäure gleichzeitig Chlorgas auf; kommt Arsen (arsenige Säure) in der Säure vor, so entsteht flüchtiges Chlorarsen und die Chlorwasserstoffsäure wird arsenhaltig; ist endlich die Säure nicht frei von schwefliger Säure, so entweicht mit dem Chlorwasserstoffsäuregas auch diese Säure. Kochsalz, welches organische Substanzen enthält, kann ebenfalls Veranlassung sein zur Verunreinigung der Chlorwasserstoffsäure mit schwefligen Säure, da beim Zusammentreffen von Schwefelsäure und organischen Substanzen schweflige Säure gebildet wird. Ueber die Reinigung der Schwefelsäure von Salpetersäure, Untersalpetersäure, Arsen und schwefliger Säure, ist Seite 269 u. f. ausführlich geredet worden.

Aus dem im Vorhergehenden Besprochenen wird sich das praktische Verfahren zur Gewinnung der Chlorwasserstoffsäure ableiten lassen.

Chlorwasserstoffsäuregas. Kleinere Mengen von Chlorwasserstoffsäuregas stellt man sich am besten mittelst der Fig. 124 und 125 (a. f. S.) abgebildeten oder eines ähnlichen Gasentbindungs-Apparates dar. Man übergiesst das Kochsalz in dem Kolben oder der Digerirflasche mit Schwefelsäure, welche mit $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, und erwärmt gelinde — weil, wie bemerkt, bei dieser Verdünnung der Säure in der Kälte keine lebhafte Entwickelung stattfindet — so lange als die Chlorwasserstoffsäure noch im Gaszustande auftritt. Sobald sie in Verbindung mit Wasserdampf, als heisser Salzsäuredampf überzugehen anfängt, was an dem Warmwerden des oberen Theils des Kolbens und des Gasleitungsrohrs zu erkennen, unterbricht man die

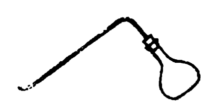
Operation. Das entweichende Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden, da es vom Wasser in sehr bedeutender Menge absorbirt wird. —

Fig. 124.



Die stark rauchende wässerige Salzsäure des Handels giebt beim Erwärmen Chlorwasserstoffsäuregas aus, man kann daher auch diese zur Gewinnung des Gases in dem Fig. 124 gezeichneten Apparate erhitzen. Die Ausbeute an Gas lässt sich erhöhen, wenn man die Säure vorher mit concentrirter Schwefelsäure vermischt.

Fig. 125.



Das Chlorwasserstoffsäuregas ist farblos, es besitzt einen stechend sauren Geruch und bildet an der Luft sichtbare Nebel (Bläschendampf), indem es den Wasserdampf der Luft zu einer flüssigen Salzsäure verdichtet. Sein specifisches Gewicht ist berechnet 1,2596 (siehe oben). Es kann durchaus nicht eingeathmet werden, reizt aber viel weniger als Chlorgas. Lackmuspapier wird davon stark geröthet. Es wird selbst durch die höchste Temperatur nicht zerlegt, auch nicht, wenn es über glühende Kohlen geleitet wird. Es ist nicht brennbar; wenn man es aber mit Luft gemengt über glühende Steine leitet, so wird sein Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft verbrannt und Chlor frei. (Oxland, S. 364.) Eben so wird ein wenig davon zerlegt, wenn man es mit Sauerstoffgas mengt und durch das Gemenge den elektrischen Funken schlagen lässt. Brennende Körper verlöschen in demselben; eine brennende Kerze erhält vor dem Verlöschen einen grünlichen Saum.

Viele Metalle zersetzen das Chlorwasserstoffsäuregas theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur (Kalium, — Zink); sie verbinden sich mit dem Chlor und hinterlassen Wasserstoffgas, welches die Hälfte vom Volumen des angewandten Gases beträgt (HCl und $M = MCl$ und H). Metalloxyde geben damit Chloride und Wasser, einige, z. B. Baryterde, unter Erglühen (HCl und $MO = MCl$ und HO).

Durch starken Druck und Kälte kann das Chlorwasserstoffsäuregas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, deren specifisches Gewicht grösser ist, als das des Wassers. Man leitet entweder das Gas mittelst einer Pumpe in eine Glasröhre, welche durch eine Kältemischung aus starrer Kohlensäure und Aether erkältet wird (Faraday, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, Seite 151) oder man lässt auf oft besprochene Weise Kochsalz und Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf einander wirken (Seite 200). Faraday beobachtete folgende Spannkraft des verflüssigten Gases:

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur.	Atmosphären.
— 73,33	1,80	— 17,78	15,04
56,67	4,02	6,67	21,09
51,11	5,08	1,11	25,32
41,11	7,40	0,00	26,20
30,00	10,66	+ 4,44	30,67.

Man sieht, dass das Gas zu den schwierig verdichtbaren Gasen gehört.

Flüssige Chlorwasserstoffsäure, flüssige Salzsäure. Bringt man in eine Glasglocke, worin sich Chlorwasserstoffsäuregas über Quecksilber befindet, einige Tropfen Wasser oder einige Stücken Eis, so wird das Gas in wenigen Secunden vollständig absorbirt, und öffnet man eine mit dem Gase gefüllte starke Flasche unter Wasser, so stürzt, in Folge der schnellen Absorption des Gases, das Wasser in dieselbe, wie in einen leeren Raum. In der Nähe des Gefrierpunktes absorbirt das Wasser ohngefähr das 500fache seines Volumens an Gas. Nach Thomson nimmt bei 10° C. 1 Vol. Wasser 418 Vol. Gas auf und wird zu 1,34 Vol. flüssiger Salzsäure. Weingeist von 0,836 spec. Gew. (ohngefähr 90 Volumprocente Alkoholgehalt) nimmt bei 17,5° C. 327 Volumen des Gases auf und sein Volumen vergrössert sich um ein Drittheil. Die Menge des aufgelösten Gases beträgt 58,4 Proc. vom Gewicht des Weingeistes und das specifische Gewicht der Lösung ist 1,003.

Die in den Handel kommende flüssige Salzsäure ist die mehr oder weniger concentrirte Auflösung des Gases in Wasser. E. Davy und Ure haben, nach Versuchen, die folgenden Tabellen entworfen, welche den Gehalt der flüssigen Salzsäure an Säure resp. an Chlor, bei verschiedenen specifischen Gewichten, angeben:

Tabelle über den Gehalt an Säure in der flüssigen Salzsäure, bei verschiedenen specifischen Gewichten, von E. Davy.
Temperaratur 15° C.

Specif. Gew.	Procente an Säure.	Specif. Gew.	Procente an Säure.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Tabelle über den Gehalt an Säure und Chlor in der flüssigen Salzsäure, bei verschiedenen specifischen Gewichten, von Ure. Temperatur 15° C.

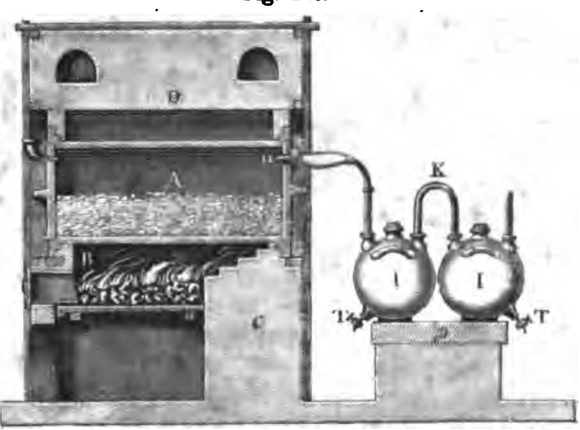
Specif. Gew.	Salzsäure-Gas.	Chlorgehalt.	Specif. Gew.	Salzsäure-Gas.	Chlorgehalt.
1,2000	40,777	39,675	1,1000	20,388	19,837
1,1982	40,369	39,278	1,0980	19,980	19,440
1,1964	39,961	38,882	1,0960	19,572	19,044
1,1946	39,554	38,485	1,0939	19,165	18,647
1,1928	39,146	38,089	1,0919	18,757	18,250
1,1910	38,738	37,692	1,0899	18,349	17,854
1,1893	38,330	37,296	1,0879	17,941	17,457
1,1875	37,923	36,900	1,0859	17,534	17,060
1,1857	37,516	36,503	1,0838	17,126	16,664
1,1846	37,108	36,107	1,0818	16,718	16,267
1,1822	36,700	35,707	1,0798	16,310	15,870
1,1802	36,292	35,310	1,0778	15,902	15,474
1,1782	35,884	34,913	1,0758	15,494	15,077
1,1762	35,476	34,517	1,0738	15,087	14,680
1,1741	35,068	34,121	1,0718	14,679	14,284
1,1721	34,660	33,724	1,0697	14,271	13,887
1,1701	34,252	33,326	1,0677	13,863	13,490
1,1681	33,845	32,931	1,0657	13,456	13,094
1,1661	33,437	32,535	1,0637	13,049	12,697
1,1641	33,029	32,136	1,0617	12,641	12,300
1,1620	32,621	31,746	1,0597	12,233	11,903
1,1599	32,213	31,343	1,0577	11,825	11,506
1,1578	31,805	30,946	1,0557	11,418	11,109
1,1557	31,398	30,550	1,0537	11,010	10,712
1,1537	30,990	30,153	1,0517	10,602	10,316
1,1515	30,582	29,757	1,0497	10,194	9,919
1,1494	30,174	29,361	1,0477	9,786	9,522
1,1473	29,767	28,964	1,0457	9,379	9,126
1,1452	29,359	28,567	1,0437	8,971	8,729
1,1431	28,951	28,171	1,0417	8,563	8,332
1,1410	28,544	27,772	1,0397	8,155	7,935
1,1389	28,136	27,376	1,0377	7,747	7,538
1,1369	27,728	26,979	1,0357	7,340	7,141
1,1349	27,321	26,583	1,0337	6,932	6,745
1,1328	26,913	26,186	1,0318	6,524	6,348
1,1308	26,505	25,789	1,0298	6,116	5,951
1,1287	26,098	25,392	1,0279	5,709	5,554
1,1267	25,690	24,996	1,0259	5,301	5,158
1,1247	25,282	24,599	1,0239	4,893	4,762
1,1226	24,874	24,202	1,0220	4,486	4,365
1,1206	24,466	23,805	1,0200	4,078	3,968
1,1185	24,058	23,408	1,0180	3,670	3,571
1,1164	23,650	23,012	1,0160	3,262	3,174
1,1143	23,242	22,615	1,0140	2,854	2,778
1,1123	22,834	22,218	1,0120	2,447	2,381
1,1102	22,426	21,822	1,0100	2,039	1,984
1,1082	22,019	21,425	1,0080	1,631	1,588
1,1061	21,611	21,028	1,0060	1,124	1,191
1,1041	21,203	20,632	1,0040	0,816	0,795
1,1020	20,796	20,235	1,0020	0,408	0,397

Es scheint hiernach, dass die stärkste wässerige Salzsäure, welche leicht dargestellt werden kann, 6 Aeq. Wasser enthält. Lässt man die Säure an der Luft verdampfen, so entweicht Salzsäuregas und es bleibt eine Säure mit 12 Aeq. Wasser zurück (Graham).

Bei der Destillation entlässt die sehr concentrirte Säure Gas, bis das specifische Gewicht auf ohngefähr 1,145 herabgekommen, der Siedepunkt auf 100° C. gestiegen ist, wo dann gleichzeitig so viel Wasserdampf übergeht als erforderlich ist, um bei gehöriger Abkühlung mit dem Gase die concentrirteste flüssige Salzsäure (von 1,19 specif. Gewicht) zu geben (Otto); die Menge des Wasserdampfs wird dann immer grösser und der Siedepunkt steigt immer höher, bis eine Säure von 1,104 specif. Gew. bei 15° C. (Mehrens) entstanden ist, welche den constanten Siedepunkt von 110° bis 112° C. besitzt und welche dann unverändert überdestillirt. Clark fand, dass diese letztere Säure 16,4 Aeq. Wasser enthält; Bineau fand, dass ihr Gehalt an Chlorwasserstoffsäure 20,1 bis 20,4 Proc. beträgt. Die Formel: $HCl + 16$ aq. verlangt 20,17 Proc. Säure. Das specifische Gewicht des Dampfes dieses constanten Hydrats der Säure ist 0,695, was dem specifischen Gewichte eines Gemenges aus 1 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas und 16 Vol. Wasserdampf, ohne Condensation, entspricht. Das Volumen des Dampfes ist daher gleich der Summe der Volumina seiner Bestandtheile, nämlich des Chlorwasserstoffsäuregases und des Wasserdampfes. An sehr feuchter Luft verdünnt sich dies Hydrat, in sehr trockner Luft concentrirt es sich aber bis auf 25 Proc. Säuregehalt, der dem oben erwähnten Hydrate mit 12 Aequivalent Wasser angehört.

Die rohe Säure des Handels. Bei der fabrikmässigen Bereitung der Salzsäure zerlegt man das Kochsalz durch die Schwefelsäure gewöhnlich in liegenden gusseisernen Cylindern, *A* Fig. 126, von ohngefähr

Fig. 126.



5 Fuss Länge und $2^1/_2$ Fuss Durchmesser, deren Enden durch gusseiserne oder steinerne Deckel verschlossen sind. Man bringt 3 — 4 Centner

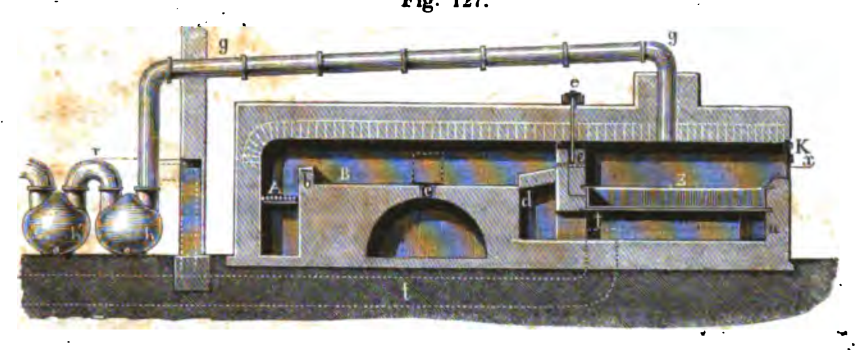
Kochsalz in diese Cylinder, und giesst, nachdem der Boden erhitzt worden, nach und nach mittelst eines langen, gebogenen Trichters von Blei, unverdünnte Schwefelsäure ein, und zwar so viel, dass auf ein Aequivalent Kochsalz nicht mehr als ein Aequivalent Schwefelsäure kommt. Der untere Theil des Cylinders wird auf diese Weise nicht sehr angegriffen, den obern Theil schützt man vor den Salzsäuredämpfen durch einen Ueberzug von Thon oder dünnen gebrannten Steinen. Das entweichende Gas leitet man durch eine starke Röhre *a* in eine Flasche von Steinzeug *I*, welche die Einrichtung einer Woulf'schen Flasche hat und mit einem Sicherheitsrohre versehen sein kann, und verbindet mit dieser Flasche eine ganze Reihe ähnlicher Flaschen, welche, wie die erstere, zur Hälfte mit Wasser angefüllt sind. Da bei der Absorption des Chlorwasserstoffsäuregases vom Wasser eine bedeutende Wärmeentwickelung stattfindet, so stellt man zweckmässig die Flaschen (wenigstens die ersten) in einen Trog, durch welchen fortwährend kaltes Wasser fliesst. Das Rohr, welches das Gas in die Flaschen führt, braucht nicht in das Wasser einzutauchen, denn durch Absorption des Gases entsteht eine Flüssigkeit von grösserem specifischen Gewichte, die fortwährend von der Oberfläche zu Boden sinkt und einer leichteren, weniger gesättigten Flüssigkeit Platz macht. Die in den ersten Flaschen enthaltene Salzsäure ist unrein, sie enthält Schwefelsäure, Eisenchlorid, schweflige Säure, Salze u. s. w., die letzten Flaschen enthalten reinere Säure (siehe unten). Der Rückstand in den Cylindern, ist schwefelsaures Natron.

Jetzt wird die rohe Salzsäure des Handels gewöhnlich als Nebenproduct gewonnen, bei der Verwandlung des Kochsalzes in schwefelsaures Natron durch Schwefelsäure, behufs der Fabrikation von Soda (siehe diese). Man zerlegt dabei das Kochsalz meistens in Pfannen und auf dem Heerde eines Flammenofens und lässt das entweichende Salzsäuregas durch eine Reihe von Absorptionsflaschen aus Steinzeug gehen, wie sie oben beschrieben sind, welche zwischen dem Ofen und Schornstein im Freien stehen. Fig. 127 zeigt die Einrichtung eines solchen Ofens nach Payen (Gewerbschemie, bearbeitet von Fehling).

A ist der Feuerraum, wo Steinkohlen oder zweckmässiger Coaks gebrannt werden; *b* die Feuerbrücke, welche denselben von der Sohle des Ofens *B* trennt. Die Sohle besteht aus feuerfesten, auf die hohe Kante gestellten gebrannten Steinen, oder aus zwei schalenförmigen Theilen von harter Steinwaare, die in das Mauerwerk dicht eingelassen sind und zusammen eine Schale bilden. Ein gusseiserner Schieber *e*, mit einem darüber befindlichen Sandverschluss scheidet den Raum *B* von der Pfanne *E*, welche von Gusseisen oder von mit Blei überzogenem Gusseisen ist. Die glühende Feuerluft tritt, nachdem sie über die Sohle *B* gegangen, am Ende dieser an beiden Seiten durch die absteigenden Feuerzüge *d* unter die Pfanne, bestreicht den Boden derselben erst in der Mitte und dann zurückkehrend an beiden Seiten und entweicht bei *t* durch unterirdische Kanäle (mit punktirten Linien angedeutet).

Das Kochsalz wird durch die Thüre K in die Pfanne E gebracht, mittelst eines Trichters die Schwefelsäure von 50 bis 52° B., wie man

Fig. 127.



sie aus den Schwefelsäurekammern erhält, zugegeben und dann die Thür K mit Thon verklebt. Zur vollständigen Zersetzung von 100 Kochsalz sind 118 bis 125 solcher Säure erforderlich, man nimmt aber oft nur gleiche Theile. Die Zersetzung beginnt sogleich; die auftretenden Salzsäuredämpfe entweichen durch zwei Röhren $g\,g$ aus Steinzeug und werden von diesen in die Vorlagen $h\,h'$ geleitet, die in zwei langen Reihen neben einander stehen und zu $^1/_3$ mit Wasser gefüllt sind; sie verdichten sich darin fast vollständig.

In dem Maasse als die Zersetzung vorschreitet, wird die Salzmasse dickflüssiger. Sobald der grösste Theil des Salzes zersetzt ist, mässigt man das Feuer, öffnet den Schieber e und bringt dann mit Schaufeln und Krücken die Masse in den vordern Ofen B. Darauf wird E von Neuem beschickt und die Operation fortgesetzt. In B erfolgt nun bei der höheren Temperatur die vollständige Zersetzung des Kochsalzes, die Salzmasse wird körnig, zuletzt trocken, wonach sie mit eisernen Krücken herausgeschafft wird.

Die bei der Zersetzung in B noch auftretenden Salzsäuredämpfe mischen sich natürlich der Feuerluft, den Ofengasen bei, gelangen mit dieser unter die Pfanne, dann in die unterirdischen Kanäle t und entweichen aus dem Schornsteine, wenn diese unmittelbar in den Schornstein münden. Um die nachtheiligen Wirkungen, welche die sauren Dämpfe auf die Vegetation ausüben, zu beseitigen, muss der Schornstein eine bedeutende Höhe haben. Will man die der Feuerluft beigemengten Salzsäuredämpfe auch noch condensiren, so leitet man sie aus den unterirdischen Kanälen durch in die Höhe steigende gebogene Röhren von Steinzeug (in der Figur durch punktirte Linien angedeutet) in zwei Reihen Vorlagen, die zu beiden Seiten neben den anderen beiden Reihen aufgestellt sind, so dass also vier Reihen von Vorlagen vorhanden sind. Die letzte Vorlage jeder dieser vier Reihen wird durch ein gebogenes

Rohr mit einem unterirdischen Kanal in Verbindung gesetzt, durch welchen alle entweichenden Gase und Dämpfe zuletzt in den Schornstein geführt werden.

Anstatt das Salzsäuregas, wie eben beschrieben, in Vorlagen zu condensiren, leitet man dasselbe in England auch wohl durch einen Kanal in einen hohen Thurm, der mit Coaks gefüllt ist, über welche aus einem Wasserbehälter Wasser fliesst, das sich mit dem Gase sättigt und unten als flüssige Salzsäure ansammelt (Schrötter). Wo die rohe Salzsäure ein gesuchtes Präparat ist, wie in hiesiger Gegend, wo ausserordentlich grosse Quantitäten von den Rübenzuckerfabriken verbraucht werden, verlohnt sich die Condensation des bei der Sodafabrikation aus Kochsalz auftretenden Salzsäuregases. Wo dies aber nicht der Fall, ist die Säure den grossen Sodafabriken eine höchst lästige Substanz, die man gern ungenützt in die Luft entweichen liesse, wenn sie nicht, wie schon gesagt, höchst nachtheilig auf die Vegetation wirkte. Sie muss deshalb condensirt werden oder man muss sie durch ausserordentlich hohe Schornsteine so hoch in die Luft leiten, dass sie durch grosse Verdünnung mit Luft unschädlich wird. Die Fabrik von Muspratt, zwischen Liverpool und Manchester, hat für letztern Zweck einen Schornstein von fast 400 rheinländischen Fuss Höhe! (Knapp).

In neuerer Zeit versendet man die Säure in England in Fässern, die mit einer $^1/_4$ Zoll dicken Schicht von Gutta-Percha ausgekleidet sind; — früher musste dies in Flaschen von Glas oder Steinzeug geschehen, die mehr Werth hatten als die Säure — dadurch ist es möglich geworden, sie in grösseren Massen weiter zu versenden und die Condensation wird deshalb häufiger als ehedem ausgeführt. In London wird der Centner der Säure zu ohngefähr $^2/_3$ Thlr. verkauft (Schrötter).

Die rohe Salzsäure des Handels hat meistens ein specifisches Gewicht von 1,16, raucht deshalb stark an der Luft. Sie schmeckt höchst sauer, wirkt aber weniger ätzend als Schwefelsäure. Sie ist keineswegs eine völlig reine Säure, sondern enthält von der Art und Weise ihrer Darstellung, und weil man nicht völlig reine Materialien verarbeitet, verschiedene Verunreinigungen. Eine der gewöhnlichsten Verunreinigungen ist Eisenchlorid (von den eisernen Gefässen) und von ihr rührt meistens die gelbe Farbe der Säure her. Man erkennt die Gegenwart des Eisensalzes in der stark verdünnten oder theilweise mit Ammoniak gesättigten Säure durch Blutlaugensalz, welches eine blaue Färbung oder einen blauen Niederschlag hervorbringt; noch sicherer in der nur wenig verdünnten Säure durch Rhodankalium, welches eine rothe Färbung hervorruft.

Eine andere, sehr gewöhnliche Verunreinigung ist die mit Schwefelsäure; sie wird durch Chlorbarium erkannt, das in der verdünnten Säure einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugt. Besonders für die Verwendung der Säure zur Wiederbelebung der Knochenkohle in den Rübenzuckerfabriken ist die Verunreinigung mit Schwefelsäure sehr

lästig, da sie schwefelsauren Kalk (Gyps) in die Kohle bringt, der dann beim Glühen der Kohle in Schwefelcalcium umgewandelt wird. Auch schwefelsaures Natron und Kochsalz, die bei der Fabrication mit übergerissen werden, können sich finden, sie werden durch Verdampfen der Säure erkannt.

Bisweilen enthält die rohe Salzsäure Chlor, dessen Ursprung oben Seite 379 angegeben ist. Eine solche Säure löst Goldblättchen auf, zerstört die blaue Farbe der Indigolösung und färbt mit Jodkalium vermischten Stärkekleister blau. Grössere Mengen von Chlor lassen sich auch schon durch den Geruch erkennen. Eine chlorhaltige Säure ist immer gelb gefärbt.

Wenn die rohe Salzsäure kein Chlor enthält, so kommt nicht selten schweflige Säure darin vor. Chlor und schweflige Säure können sich gleichzeitig nicht finden, da sie nicht neben einander bestehen können (Seite 241). Das beste Mittel zur Erkennung der schwefligen Säure ist Zinnchlorür, welches, zu der Säure gesetzt, die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas veranlasst, das durch den Geruch wahrgenommen wird, oder durch Schwärzung von mit Bleizuckerlösung betupftem Papier, womit man das Glas bedeckt. — Hat man den durch Chlorbarium in der Säure hervorgebrachten Niederschlag von schwefelsaurem Baryt durch Filtriren von der Säure getrennt, so entsteht auf Zusatz von Chlorwasser von Neuem ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, wenn die Säure schweflige Säure enthält, weil das Chlor die schweflige Säure in Schwefelsäure umwandelt. — Schwefelwasserstoff bringt in einer mit schwefliger Säure verunreinigten Säure einen weissen Niederschlag von Schwefel hervor, indem Pentathionsäure entsteht; aber da eine Säure, welche Chlor oder Eisenchlorid enthält, auf gleiche Weise afficirt wird, so hat das Reagens nur einen beschränkten Werth.

Eine sehr beachtenswerthe Verunreinigung der rohen Salzsäure ist die mit Arsen, welches als Chlorarsen in dieselbe gelangt, wenn die zur Fabrication verwandte Schwefelsäure nicht frei war von Arsen. Schwefelwasserstoffgas, mit welchem man die etwas verdünnte Säure schüttelt, bringt dann nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervor und Zink entwickelt aus einer solchen Säure arsenhaltiges Wasserstoffgas, dessen Flamme auf Porzellan schwarzbraune Arsenflecke erzeugt (Seite 269).

Häufiger, als man vielleicht glaubt, kommen Spuren von Brom und Jod vor und organische Substanzen, von Lutum u. s. w. finden sich ebenfalls nicht selten.

Die reine Säure aus Kochsalz. Die reine Salzsäure wird in Glasgefässen dargestellt. Man nimmt auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. Schwefelsäure und verdünnt diese nur mit $^1/_5$ bis $^1/_4$ Wasser, damit die Salzsäure möglichst vollständig als Gas, frei von Wasserdämpfen übergeht. 2 Thle. Kochsalz und $3^1/_2$ Theil englische Schwefelsäure (welche wie öfter erwähnt, $SO_3 + 1^1/_2$ aq. ist, also mit dem Aequivalente 53,5

in Rechnung kommt), $^3/_4$ bis 1 Thl. Wasser sind ein bewährtes Verhältniss der Materialien.

Fig. 128 und 129 zeigen passende Apparate, für die Bereitung zusammengestellt.

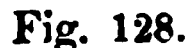
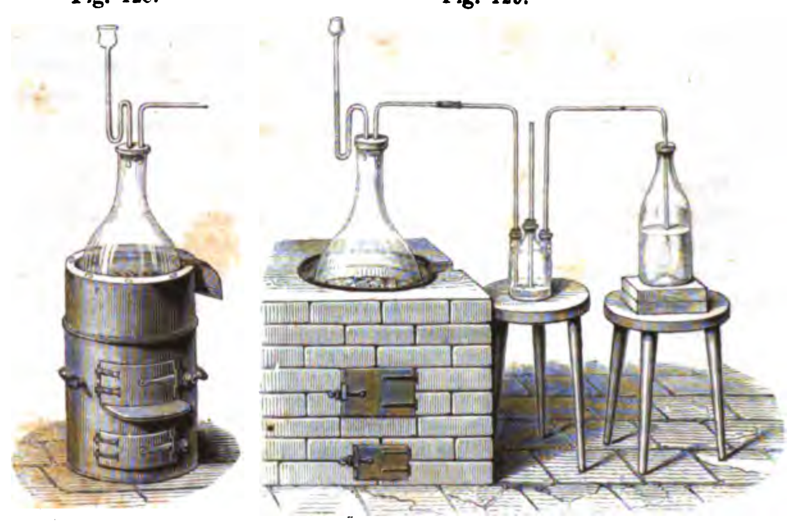


Fig. 128. Fig. 129.



Das Kochsalz wird in den Kolben geschüttet, der Hals desselben, auf den man sehr zweckmässig eine Fassung von Blei aufgekittet hat, wird mit einem Stöpsel verschlossen (nach Mitscherlich am besten aus Speckstein gedreht), durch welchen die Trichterröhre und Sicherheitsröhre, an der für unseren Zweck die Kugel fehlen kann, und das Gasableitungsrohr hindurchgehen. Die Fugen werden mit Gypsbrei (gebrannter Gyps in Wasser gerührt) vergossen oder mit einem Kitte aus Bolus oder Ziegelsteinmehl und Leinölfirniss oder mit geschmolzenem Kautschuck verstrichen. Nachdem man den so zugerüsteten Kolben in das Sandbad gesetzt hat, wird die Gasableitungsröhre mit einem Zwischengefässe, einer tubulirten Kugelvorlage oder einer Woulf'schen Flasche in Verbindung gesetzt, in welchem sich ein wenig Wasser befindet, um das Gas zu waschen und etwa übergerissene Substanzen zu entfernen, und von welchem ein Gasleitungsrohr ausgeht, das bestimmt ist, das Gas in das Wasser der Absorptionsflasche zu leiten. Als Absorptionsflasche kann jede beliebige Flasche dienen; man füllt dieselbe nur zu $^2/_3$ mit dem Absorptionswasser, da dessen Volumen durch Absorption des Chlorwasserstoffgases sehr bedeutend vergrössert wird; man lässt das Gasleitungsrohr ohne Kork und Lutirung in dieselbe treten und, aus oben mitgetheiltem Grunde, nur eben unter die Oberfläche des Wassers tauchen, damit unnöthiger Druck auf die Lutirungen des Apparates vermieden werde, und man

stellt sie in eine Schaale, welche kaltes Wasser, Schnee oder Eis enthält, um zu bedeutende Erwärmung zu verhüten.

Wenn der Apparat nun auf diese Weise zusammengesetzt worden ist, giesst man die mit der vorgeschriebenen Menge Wasser verdünnte Schwefelsäure, nach und nach in kleinen Antheilen, durch die Trichterröhre auf das Kochsalz. Jeder Antheil der eingegossenen Säure bewirkt lebhafte Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas unter Bildung eines grossblasigen lockeren Schaumes, man darf deshalb die Antheile nicht zu gross nehmen und sie nicht zu rasch auf einander folgen lassen. Das entweichende Gas treibt bald die Luft aus dem Apparate und wird dann vollständig von dem Absorptionswasser aufgenommen, wenn das Gasleitungsrohr auch nur eben die Oberfläche desselben berührt. Sobald alle Säure eingegossen ist, erwärmt man den Kolben, zuerst sehr vorsichtig, bis sich der lockere Schaum verloren hat, dann nach und nach stärker, bis zum vollständigen Schmelzen seines Inhalts. In dem Maasse, als das Volumen des Absorptionswassers durch die Aufnahme des Gases vermehrt wird, stellt man die Absorptionsflasche niedriger, und so oft es erforderlich ist, erneuert man das Kühlwasser. Sobald nicht mehr kaltes Chlorwasserstoffsäuregas auftritt, sondern heisser Dampf entweicht, welcher die Leitungsröhre und das Zwischengefäss stark erhitzt, ist die Operation zu beenden. Der heisse Dampf ist keineswegs Wasserdampf allein, sondern er ist der Dampf einer ziemlich concentrirten flüssigen Salzsäure; man erleidet also streng genommen einen Verlust an Chlorwasserstoffsäure, wenn man diesen Dampf nicht zu flüssiger Säure verdichtet. Es ist indess bei der angegebenen Verdünnung der Schwefelsäure die Menge der dampfförmig auftretenden Säure nicht bedeutend (10%) und der Verlust derselben wird mehr als gedeckt dadurch, dass man bei Anwendung der so verdünnten Säure den Kolben unversehrt erhält, während er bei Benutzung von concentrirter Säure meistentheils verloren geht. Bei Benutzung von concentrirter Säure bleibt nämlich als Rückstand in dem Kolben geschmolzenes saures schwefelsaures Natron, welches bei geringer Temperaturerniedrigung erstarrt und dabei in der Regel den Kolben zersprengt; bei Anwendung einer etwas verdünnten Säure ist der Rückstand als eine concentrirte Auflösung von zweifach schwefelsaurem Natron zu betrachten, welche man, ohne Krystallisation befürchten zu müssen, so weit erkalten lassen kann, dass dann, zur Verdünnung derselben, ohne Gefahr heisses Wasser durch die Trichterröhre in den Kolben gegossen werden darf, was zu thun ich angelegentlich empfehle.

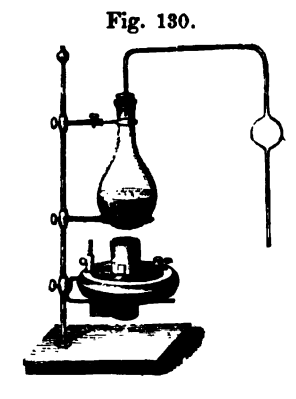
Die Stärke, Concentration, der erhaltenen Säure hängt natürlich von dem Verhältnisse des vorgeschlagenen Wassers zum angewandten Kochsalze ab. 10 Pfd. Kochsalz geben bei vollständiger Zersetzung 6,2 Pfd. Chlorwasserstoffsäuregas. Da nun bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser höchstens so viel Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt, dass eine flüssige Salzsäure von 1,19 specif. Gew. entsteht, welche 38,3 Proc. Chlorwasserstoffsäuregas enhält, so können von 10 Pfd. Kochsalz 16 Pfd.

einer solchen Säure gewonnen werden, wonach man etwas mehr als 10 Pfd. Wasser zur Absorption anzuwenden hätte. Da aber das Kochsalz niemals absolut trocken ist, und da, wie besprochen, ein kleiner Theil der Chlorwasserstoffsäure verloren gegeben wird, auch das Waschwasser Säure zurückhält, so bekommt man in der Praxis vom Pfunde Kochsalz, wenn das gleiche Gewicht Wasser vorgeschlagen wird, reichlich $1^1/_2$ Pfund flüssige Salzsäure von ohngefähr 1,164 specif. Gew. Für die meisten Anwendungen genügt eine Säure von 1,12 bis 1,13 specif. Gew., man kann daher das erhaltene Product noch verdünnen, oder man kann direct eine grössere Menge von Wasser vorschlagen. Auf welche Weise die Verdünnung mittelst der Tabelle über die Concentration der Säure bewerkstelligt wird, ist oben bei der Salpetersäure (S. 157) ausführlich auseinander gesetzt. Angenommen, man habe $1^1/_2$ Pfund, also 24 Unzen Säure von 1,164 spec. Gew. (32 Proc. Gehalt) erhalten, so muss dieselbe zu 32 Unzen, also mit 8 Unzen Wasser verdünnt werden, um sie in Säure von 1,12 specif. Gewicht (24 Proc.-Gehalt) zu verwandeln: $\left(\frac{24 \times 32}{24} = 32\right)$.

Es ist oben gesagt worden, dass grössere Mengen von Chlorwasserstoffsäuregas oder, was dasselbe ist, ein anhaltender Strom von Chlorwasserstoffsäuregas, wie er z. B. für die Darstellung mancher Aetherarten nöthig ist, gerade so wie für die Darstellung der flüssigen Salzsäure entwickelt werden. Man benutzt nämlich dazu den in Fig. 128 und 129 abgebildeten Kolben mit der Trichterröhre und wendet die Schwefelsäure mit $^1/_5$ bis höchstens $^1/_4$ Wasser verdünnt an. Muss das Gas trocken sein, so giebt man in die Waschflasche anstatt des Waschwassers concentrirte Schwefelsäure und lässt es dann noch durch eine lange und weite Röhre gehen, welche Stücken von Chlorcalcium enthält. Auf der anderen Seite kann man kleinere Mengen der flüssigen Salzsäure sehr bequem und schnell mit Hülfe des einfachen Apparates darstellen, welcher zur Gewinnung kleinerer Mengen von Chlorwasserstoffsäuregas empfohlen und oben in Fig. 124 abgebildet worden ist, und welcher nur aus einem Gasentbindungskolben und einem Gasleitungsrohr besteht. Es ist nämlich nichts weiter erforderlich, als das entweichende Gas in eine Flasche treten zu lassen, welche das Absorptionswasser enthält. Da man bei Benutzung dieses einfachen Apparates die Schwefelsäure mit $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser verdünnt anwenden muss (Säure von 1,6 specif. Gew.), um sie auf Einmal auf das Kochsalz giessen zu können und dadurch des Gebrauchs einer Trichterröhre überhoben zu sein, so geht, wie schon Seite 379 erwähnt, ein nicht unbeträchtlicher Theil der frei gemachten Chlorwasserstoffsäure gegen das Ende der Erhitzung mit Wasserdampf, als Dampf von flüssiger Salzsäure, über. Will man diesen nicht verloren geben, sondern durch fortgesetztes Erhitzen überdestilliren, so muss das Gasleitungsrohr mit einer grösseren oder mehreren kleineren Kugeln versehen sein, wie es Fig. 130 zeigt, damit das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus der Absorptionsflasche

in den Kolben verhindert werde. In der Periode des Processes, wo dampfförmige Salzsäure übergeht, geschieht es nämlich sehr leicht, dass bei etwaiger Abkühlung des Kolbens durch einen Luftzug, in Folge der Condensation der Dämpfe im Kolben, die Flüssigkeit der Absorptionsflasche aufgesogen wird und in der Gasleitungsröhre in die Höhe steigt. Wenn nun, wie es sein muss, dahin gesehen wird, dass während des ganzen Processes die Gasleitungsröhre nur eben in die Flüssigkeit eintaucht, so vermag die Kugel einen so grossen Theil der aufsteigenden Flüssigkeit aufzunehmen, dass die Oeffnung der Röhre über die Flüssigkeit zu stehen kommt und Luft eintreten lässt, ohne dass etwas von der Flüssigkeit in den Kolben gelangen kann (Gregory, Berzelius).

Fig. 130.

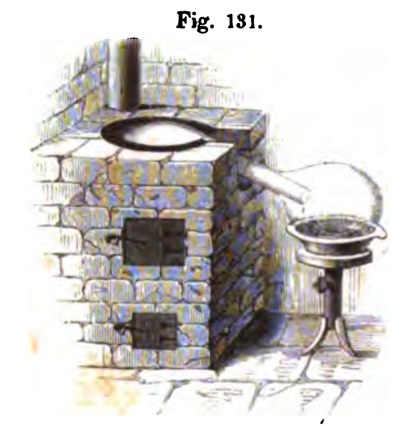


Die reine Säure aus roher Säure. Die fabrikmässig dargestellte oder als Nebenproduct bei der Bereitung der Soda gewonnene unreine, sogenannte rohe Salzsäure steht so niedrig im Preise, dass man sich durch Rectification derselben mindestens eben so vortheilhaft als mittelst Kochsalz und Schwefelsäure die reine Säure darstellen kann. Wie diese Rectification zu bewerkstelligen ist, ergiebt sich im Allgemeinen aus dem, was oben Seite 383 über das Verhalten der Auflösung des Chlorwasserstoffsäuregases in Wasser, das ist der flüssigen Salzsäure, beim Erhitzen gesagt wurde. Da die rohe Säure ein specifisches Gewicht von ohngefähr 1,16 besitzt, also beim Erhitzen zuerst Gas ausgiebt, so muss man bei der Rectification aus einer Retorte, in die Vorlage ohngefähr $^1/_6$ bis $^1/_4$ vom Gewichte der angewandten Säure Wasser geben, um das Gas zu absorbiren. Die Absorption wird durch gute Abkühlung der Vorlage und dadurch befördert, dass man die Vorlage öfters dreht, um die Wand derselben mit Flüssigkeit zu benetzen. Zweckmässiger ist es aber, die rohe Säure vor der Rectification mindestens bis zu demjenigen specifischen Gewichte zu verdünnen, bei welchem sie nicht mehr Gas ausgiebt, also bis zu dem specifischen Gewichte von ohngefähr 1,145, und da für die meisten Zwecke eine Säure von 1,12 bis 1,13 hinreichend stark ist, so kann man meist bis zu diesem Punkte verdünnen. Wasser wird dann natürlich nicht vorgeschlagen. Was zuerst überdestillirt, ist die stärkere Säure; in dem Maasse, als die Destillation vorschreitet, vermindert sich das specifische Gewicht des Destillats, bis es auf 1,104 herabgekommen ist, welches der Säure zukommt, die sich unverändert verflüchtigt. Wechselt man in verschiedenen Perioden der Destillation die Vorlage, so kann man Säure von sehr verschiedener Concentration erhalten und wurde Säure von 1,145 specif. Gew., also die stärkste, welche nicht Gas giebt, oder noch besser Säure

von 1,15 in die Retorte gegeben, so ist die Säure, welche sich zuerst in der Vorlage ansammelt, die stärkste, welche bei der Temperatur der Vorlage bestehen kann, also bei guter Abkühlung die Säure von 1,19 specif. Gew. (Otto).

Zur Rectification benutzt man die, Fig. 131 und 132, abgebildeten Apparate, bei denen Lutirung überflüssig ist, wenn man die Vorlage geräumig nimmt, den Hals der Retorte tief in dieselbe eintreten lässt und wenn man das Kühlwasser nicht spart.

Fig. 131.



Die reine Salzsäure muss völlig farblos sein. Ob sie raucht oder nicht, hängt von der Concentration ab. Die officinelle Säure muss das von der Pharmacopoe vorgeschriebene specifische Gewicht besitzen. Sie muss auf einem Schälchen verdampfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen (Salze), und darf, verdünnt, nicht getrübt werden durch Chlorbarium (Schwefelsäure). Sie darf ferner nicht Goldblättchen auflösen und nicht Jodkaliumkleister bläuen (Chlor), mit Zinnchlorür versetzt nicht Schwefelwasserstoff entwickeln. (schweflige Säure) und mit Schwefelwasserstoff keinen gelben Niederschlag von Schwefelarsen geben (siehe das Speciellere über die Prüfung oben Seite 386).

Fig. 132.



Die Salzsäure giebt, wie die löslichen Chloride, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der sich

am Lichte violett färbt, nicht von Salpetersäure, aber leicht auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit gelöst wird (Seite 371).

Das chemische Verhalten der Säure ist das der Wasserstoffsäuren überhaupt. Sie giebt mit den Oxyden (Basen) keine Salzsäure-Salze, sondern Chlormetalle (Haloidsalze) und Wasser. Sie löst die Metalle, welche von verdünnten Sauerstoffsäuren unter Wasserstoffentwickelung gelöst werden, ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung auf, indem der Wasserstoff durch die Metalle deplacirt wird und ein Chlormetall (Haloidsalz) entsteht. Superoxyde und Säuren, welche leicht Sauerstoff entlassen, z. B. Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure zerlegen sie unter Entwickelung von Chlor (siehe oben das Ausführlichere Seite 354).

Die Anwendung der Säure ist eine sehr manchfache. Sie wird in den Laboratorien äusserst häufig als Auflösungsmittel benutzt, weil die Chlormetalle (Haloidsalze), welche sie bildet, mit Ausnahme von Chlorsilber, Chlorblei, Quecksilberchlorür und Kupferchlorür, sämmtlich leicht löslich sind. Die rohe Säure dient zur Entwickelung von Chlor und zum Ausziehen des Kalkes aus der bei der Rübenzuckerfabrikation gebrauchten Knochenkohle. Sie wird zur Bereitung von Chloriden, z. B. von Chlorzinn und Chlorantimon, angewandt und als saures Lösungsmittel überhaupt benutzt.

Wasserstoffsuperchlorid.

Wenn man in Salzsäure, die durch eine Frostmischung stark erkältet ist, in kleinen Antheilen Bleisuperoxyd einträgt, so entsteht, nach Millon, eine Ablagerung von Chlorblei, ohne dass sich, wie es bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist, Chlor entwickelt. Die über dem Chlorblei befindliche Flüssigkeit kann daher möglicher Weise ein dem Bleisuperoxyd (Bleibioxyd) entsprechendes Wasserstoffsuperchlorid, ein Wasserstoffbichlorid, enthalten (PbO_2 und $3\,HCl = PbCl$ und $2\,HO$ und HCl_2), vielleicht neben Bleibichlorid, da sich Blei darin aufgelöst findet, welches auf Zusatz von Wasser als Superoxyd niederfällt. Gmelin macht darauf aufmerksam, dass diese Flüssigkeit auch eine Lösung von unterchlorigsaurem Bleioxyd sein könne ($2\,PbO_2$ und $2\,HCl = PbCl$ und $2\,HO$ und PbO, ClO).

Sättigt man concentrirte Salzsäure bei 0° mit Chlorgas, so bildet sich kein Chlorhydrat und die entstandene Flüssigkeit kann daher eben so gut als eine Lösung von Wasserstoffsuperchlorid gelten, als sich eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure als Wasserstoffsuperjodid betrachten lässt.

Königswasser.

Aqua regia, *Aqua regis*, Salpetersalzsäure. — Wenn man 1 Theil concentrirte Salpetersäure und 2 bis 4 Theile concentrirte Salzsäure

vermischt, oder wenn man in Salpetersäure Kochsalz oder Salmiak löst (aus denen durch Einwirkung der Salpetersäure Salzsäure gebildet wird), so entsteht eine dunkelgelbe oder rothgelbe Flüssigkeit, welche schon von den alten Chemikern Königswasser genannt wurde, weil sie Gold, den König der Metalle, auflöst.

Die Wirkung des Königswassers auf die Metalle ist die des freien Chlors, es resultirt nämlich stets ein Metallchlorid. In Rücksicht hierauf und auf die oxydirende Wirkung der Salpetersäure lag es sehr nahe, anzunehmen, dass bei dem Zusammentreffen von Salzsäure und Salpetersäure, der Wasserstoff der ersteren durch einen Theil (1 Aeq.) Sauerstoff der letzteren zu Wasser oxydirt werde:

$$HCl \text{ und } NO_5 \text{ können geben: } Cl \text{ und } NO_4 \text{ und } HO,$$

und dass hiernach das Königswasser freies Chlor und Untersalpetersäure enthalte. Von dem freien Chlor ist dann die Fähigkeit des Königswassers abhängig, auch diejenigen Metalle aufzulösen, welche weder von Salzsäure noch von Salpetersäure allein aufgelöst werden, so namentlich Gold und Platin. Die erwähnte Zersetzung der beiden Säuren hört nach Liebig auf, wenn die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist; entfernt man dies durch Erhitzen oder durch ein Metall, so schreitet sie weiter fort, so werden immer neue Mengen von Chlor frei. Das Auftreten von Stickstoffoxydgas bei der Einwirkung auf Metalle muss die Folge sein der Zersetzung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd.

Es war Edmund Davy, welcher zuerst beobachtete, dass beim Erwärmen von Kochsalz mit concentrirter Salpetersäure ein Gas auftritt, welches zum Theil Chlorgas, zum Theil eine Verbindung von Chlor, Stickstoff und Sauerstoff ist, worin Sauerstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse vorkommen, in welchem sie Stickstoffoxyd bilden. Metalle entziehen nämlich der Verbindung das Chlor und hinterlassen Stickstoffoxyd.

Spätere Untersuchungen von Baudrimont (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 59, S. 87.) und von Gay-Lussac (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 66, S. 213.) haben im Allgemeinen die Resultate von Davy bestätigt, haben nämlich gezeigt, dass durch Erwärmen des Königswassers ein aus Chlor, Stickstoff und Sauerstoff bestehendes condensirbares Gas erhalten werde.

Als Baudrimont ein Gemenge aus 3 Thln. Salzsäure und 2 Thln. Salpetersäure erwärmte, entwickelte sich bei 86° C. ein rothes Gas, aus welchem sich beim Durchleiten durch eine mittelst Eis abgekühlte Uförmige Röhre eine farblose Flüssigkeit abschied, und welches sich dann in einer zweiten, durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz erkältete Uförmige Röhre zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtete, die bei — 7° C. kochte und bei — 8° C. ein specifisches Gewicht von 1,37 besass. Die Analyse derselben führte zu der Formel NO_3Cl_2, nach welcher sie als Salpetersäure erscheint, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten sind, als Chlorsalpetersäure. Das Gas dieser Flüs-

sigkeit röthete Lackmus nicht, aber entfärbte es allmählig; Wasser nahm bei 0° C. das 127fache Volum davon auf und bildete eine rothe Lösung von 1,16 specif. Gewicht, welche sich in verschlossenen Gefässen, selbst in directem Sonnenlichte nicht entfärbte und alle Eigenschaften des Königswassers besass. Das specif. Gewicht des Gases wurde zu 2,49 gefunden. Gold und Platin zersetzten es und Arsen und Antimon verbrannten selbst darin. Mit Metalloxyden gab es direct keine Verbindungen, sondern, unter Mitwirkung von Wasser, ein Gemenge von Chlormetallen und Salpetersäure-Salzen; und stets kamen auf 1 Aeq. der letzteren etwas mehr als 2 Aeq. der ersteren, weil das Salpetersäure-Salz durch die fortgesetzte Einwirkung des Gases wieder zersetzt wurde.

Gay-Lussac fand, dass beim Erhitzen des Königswassers (aus 1 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salzsäure) im Wasserbade auf 90 bis 100° C. sich ausser dem durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz condensirbaren Gase auch Chlorgas entwickele, dass also die condensirte Flüssigkeit die von Baudrimont angegebene Zusammensetzung nicht haben könne. Er liess das entwickelte Gas erst in eine leere Flasche treten, in welcher es einige Tropfen Flüssigkeit absetzte, leitete es dann durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um es zu trocknen, und dann durch eine in der Kältemischung liegende Röhre, in welcher sich eine bei — 7° C. siedende Flüssigkeit verdichtete. Was hier nicht verdichtet wurde, ging in eine leere Flasche und ergab sich als Chlorgas. Die Analyse der condensirten Flüssigkeit führte zu der Formel: NO_2Cl_2, nach welcher sie Untersalpetersäure ist, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten sind, also Chloruntersalpetersäure. Die Bildung derselben lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$NO_5 \text{ und } 3\,HCl \text{ geben } NO_2Cl_2 \text{ und } Cl \text{ und } 3\,HO.$$

Das Gas der Flüssigkeit ist dunkler gelb als Chlorgas. Viele Metalle entziehen demselben Chlor und machen Stickstoffoxydgas frei. Auch Wasser zerlegt das Gas, die entstehende Flüssigkeit enthält das Chlor als Salzsäure und in derselben lässt sich die Menge des Chlors durch Silberlösung bestimmen, was den Weg zur Analyse abgiebt.

Ausser der Chloruntersalpetersäure tritt, bei längerem Erhitzen des Königswassers, noch eine flüchtigere Verbindung auf, welche der Formel: NO_2Cl entspricht, also Chlorsalpetrige Säure ist, und es kann daher das aus dem Königswasser entweichende Gas ein Gemenge sein von Chloruntersalpetersäure und Chlorsalpetriger Säure in sehr wechselndem Verhältnisse. Nach Gay-Lussac sind übrigens die Chloruntersalpetersäure und Chlorsalpetrige Säure nicht immer das Wirksame des Königswassers, sondern häufig ist nur das Chlor das Wirksame. Als er Gold mit Königswasser erwärmte, trat kein freies Chlor auf, aber es wurde, wie aus Königswasser allein, Chloruntersalpetersäure erhalten, als Beweis, dass das Gold diese Säure nicht zersetzt. Silber, Kupfer, Quecksilber, arsenige Säure, Phosphor, Eisenchlorür, die aus Salpetersäure nur Stickstoffoxydgas entwickeln, geben auch mit Königswasser Stickstoffoxyd;

Zinn und die Metalle, welche Wasser zerlegen, liefern kein gasförmiges Product, weil gleichzeitig Ammoniak (Salmiak) gebildet wird. Zinnchlorür giebt damit Stickstoffoxydul, wie mit Salpetersäure allein.

Noch muss bemerkt werden, dass Gay-Lussac die Chloruntersalpetersäure und Chlorsalpetrige Säure auch direct aus Stickstoffoxydgas und Chlorgas durch Verdichtung darstellen konnte.

Chlor und Sauerstoff. Chlorgas und Sauerstoffgas zeigen unter keinen Umständen ein Bestreben, sich mit einander zu vereinigen, aber demohngeachtet können Chlor und Sauerstoff mit einander eine sehr ausgezeichnete Reihe von Verbindungen bilden. Beim Stickstoff und Sauerstoff haben wir denselben Fall, grosse Indifferenz im Gaszustande bei der Fähigkeit, zahlreiche Verbindungen auf indirectem Wege zu geben.

Die Oxydationsreihe des Chlors, welche schon immer als der des Stickstoffs entsprechend genommen wurde, welche aber ohngeachtet zahlreicher Versuche über dieselbe doch nur sehr unvollständig gekannt war, ist im Jahre 1843 durch eine schöne Arbeit von Millon vervollständigt worden (Journal für prakt. Chemie, Bd. 29, S. 401; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 46, S. 281). Nur unterchlorige Säure: ClO, Chlorsäure: ClO_5 und Ueberchlorsäure: ClO_7 konnten vorher als Verbindungen von Chlor und Sauerstoff aufgeführt werden, deren Existenz und Zusammensetzung mit Sicherheit bekannt war. Von der Verbindung, welche von ihrem Entdecker den Namen Chloroxyd erhalten hatte, war es zweifelhaft, ob ihr die Formel ClO_3 oder ClO_4 zukomme, ob sie also chlorige Säure oder Unterchlorsäure genannt werden müsse, und es wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass vielleicht jede dieser beiden Oxydationsstufen des Chlors existire. Millon hat nun in der That die Existenz sowohl einer chlorigen Säure: ClO_3, als auch einer Unterchlorsäure: ClO_4 nachgewiesen, und ausserdem zwei Verbindungen erhalten, deren Zusammensetzung uns höchst auffallend erscheint, wenn man dieselben als besondere Oxydationsstufen des Chlors betrachtet, nämlich die Verbindungen: $Cl_3\,O_{13}$ und $Cl_3\,O_{17}$, die Chlorochlorsäure und die Chlorüberchlorsäure. Die erstere ist indess wahrscheinlicher eine Verbindung von Chlorsäure und chloriger Säure ($Cl_3\,O_{13} = Cl\,O_3,\ 2\,Cl\,O_5$), die zweite eine Verbindung von Ueberchlorsäure mit chloriger Säure ($Cl_3\,O_{17} = Cl\,O_3,\ 2\,Cl\,O_7$), und Berzelius hält ebenso die Unterchlorsäure, analog der Untersalpetersäure, für eine Verbindung von Chlorsäure und chloriger Säure ($2\,Cl\,O_4 = ClO_3, ClO_5$).

Vergleicht man jetzt die Oxydationsreihe des Stickstoffs mit der des Chlors, so ergiebt sich, dass in der erstern das der Ueberchlorsäure entsprechende Glied, so wie die den Verbindungen: $Cl_3\,O_{13}$ und $Cl_3\,O_{17}$ entsprechenden Verbindungen fehlen, während in der letztern das Glied ClO_2, das dem Stickstoffoxyd entsprechende, noch mangelt, und während die niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffs: NO, das Stickstoffoxydul, ein indifferenter Körper ist, erst die höheren Oxydationsstufen den Charakter

der Säuren zeigen, steht schon die niedrigste Oxydationsstufe des Chlors: ClO, wie es ihr Name unterchlorige Säure ausdrückt, als eine Säure da.

Die folgende Tabelle giebt die Oxydationsreihe des Chlors, mit Formeln und berechneter Zusammensetzung:

				Chlor.	Sauerstoff.		Chlor.	Sauerst.
Unterchlorige Säure .	ClO	oder	${}^{v}Cl_2O$	100	22,56	.	81,59	18,41
Chlorige Säure	ClO_3	„	${}^{v}Cl_2O_3$	100	67,68	.	59,63	40,37
Unterchlorsäure	ClO_4	„	${}^{v}Cl_2O_4$	100	90,25	.	52,56	47,44
Chlorsäure	ClO_5	„	${}^{v}Cl_2O_5$	100	112,81	.	46,99	53,01
Ueberchlorsäure . . .	ClO_7	„	${}^{v}Cl_2O_7$	100	157,93	.	38,77	61,23
(Chlorochlorsäure, Millon; zweifach chlors. chlorige Säure . . .	Cl_3O_{13}	„	${}^{v}Cl_6O_{13}$	100	97,77	.	50,57	49,43)
(Chlorüberchlorsäure, Mill.; zweifach überchlorsaure chlorige Säure	Cl_3O_{17}	„	${}^{v}Cl_6O_{17}$	100	127,85	.	43,89	56,11)

Die unterchlorige Säure und die Chlorsäure werden unter verschiedenen Umständen bei der Einwirkung von Chlor auf Metalloxyde gebildet; die übrigen Säuren werden sämmtlich durch Zersetzung der Chlorsäure und Chlorsäure-Salze erhalten. Dadurch ist die Reihenfolge bestimmt, in welcher man die Säuren des Chlors am geeignetsten abhandelt.

Unterchlorige Säure.

Formel: ClO oder ${}^{v}Cl_2O$. — Aequivalent: 43,46 oder 543,2. — In 100: Chlor 81,59, Sauerstoff 18,41.

2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Chlorgas	4,9000 oder	4,432
1 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Sauerstoffgas . . .	1,1056 „	1,000
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Unterchlorigsäure-Gas	6,0056 oder	5,432

also specif. Gew. $\frac{6,0056}{2}$ oder $\frac{5,432}{2} = 3,0028$ oder 2,716.

Die unterchlorige Säure wurde von **Balard** im Jahre 1834 entdeckt.

Balard brachte in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche fein gepulvertes rothes Quecksilberoxyd und etwas Wasser. Das Chlorgas wird beim Schütteln rasch absorbirt, ein Theil des Chlors verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu unterchloriger Säure, welche sich in Was-

ser auflöst, während ein anderer Theil mit dem Metalle Chlorid giebt, das sich mit unzersetztem Quecksilberoxyd zu einem braunen unlöslichen Oxychlorid vereinigt. Der Process kann auf folgende Weise dargestellt werden.

Vor der Zersetzung.			Nach der Zersetzung.	
Chlor	Chlor	→	Unterchlorige Säure.	
Quecksilberoxyd	Sauerstoff	→	(Unterchlorige Säure)	
	Quecksilber	→	Quecksilberchlorid.	
Chlor	Chlor	→	Quecksilberchlorid.	verbunden.
Quecksilberoxyd	Quecksilberoxyd	→	Quecksilberoxyd.	verbunden.

Nach beendeter Reaction wird die Flüssigkeit abgegossen und durch Absetzen klären gelassen, sie stellt dann eine Auflösung von unterchloriger Säure dar, welche gewöhnlich ein wenig Quecksilberoxyd enthält.

Auf gleiche Weise entsteht eine Auflösung von unterchloriger Säure, wenn man in Chlorwasser, oder noch besser in Chlorhydrat (Seite 364) Quecksilberoxyd einträgt und damit schüttelt, oder wenn man durch erkältetes Wasser, worin Quecksilberoxyd suspendirt ist, Chlorgas leitet. Auch in allen diesen Fällen muss das Oxyd im Ueberschusse vorhanden sein, damit nicht das leicht lösliche Quecksilberchlorid, sondern die Verbindung desselben mit Oxyd, das unlösliche Oxychlorid sich bilden kann. Man erkennt, dass die unterchlorige Säure auf angegebene Weise deshalb frei erhalten wird, weil sie, als eine sehr schwache Säure, nicht die Fähigkeit besitzt, sich mit dem unlöslichen Quecksilberoxyd zu unterchlorigsaurem Quecksilberoxyd zu verbinden.

Lässt man trocknes Chlorgas auf trocknes Quecksilberoxyd einwirken, so tritt die unterchlorige Säure wasserfrei als Gas auf (Gay-Lussac, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43, S. 153; Pelouze, ebendaselbst, Bd. 46, S. 195). Nach Pelouze ist hierbei indess die Beschaffenheit des Quecksilberoxyds von dem entschiedensten Einflusse. Das gewöhnliche rothe Oxyd veranlasst die Entstehung sehr unbedeutender Mengen von unterchloriger Säure, es wird wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit und Dichte selbst in sehr fein zerriebenem Zustande nur wenig vom Chlor afficirt. Nimmt man das aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder von Quecksilberchlorid durch Kali gefällte und bei wenig erhöhter Temperatur getrocknete, gelbe, amorphe Oxyd, so ist die Wirkung des Chlors auf dasselbe so heftig, dass wegen der bedeutenden Erhitzung, die selbst bis zur Lichterscheinung sich steigern kann, das entstehende Unterchlorigsäuregas zersetzt wird und fast nichts als Sauerstoffgas auftritt. Nur wenn man dies Oxyd durch eine Kältemischung hinreichend erkältet, wird Unterchlorigsäuregas rein erhalten. Erhitzt man aber das gefällte gelbe Oxyd, vor seiner Benutzung, auf 300 bis 400° C., so wird es in den Zustand von geeigneter Dichte versetzt, bei welchem die Einwirkung des Chlors auf dasselbe selbst bei

gewöhnlicher Temperatur so gemässigt ist, dass reines sauerstofffreies Unterchlorigsäuregas resultirt.

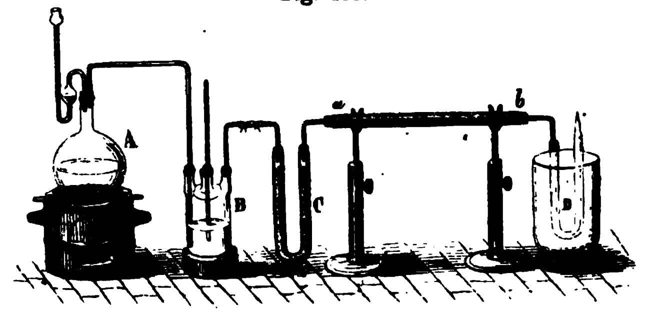
Man füllt nach Pelouze eine Glasröhre mit dem Oxyde und leitet durch dieselbe, nicht zu rasch, einen Strom von gewaschenem und durch Chlorcalcium getrocknetem Chlorgas, wodurch das Oxyd nach und nach vollständig in Chlorid verwandelt wird, unter Bildung von Unterchlorigsäuregas, welches aus dem andern Ende der Röhre heraustritt (siehe unten Figur 133). Dieses Ende der Röhre muss ausgezogen und so gebogen sein, dass das Gas dadurch in eine trockne Flasche bis auf den Boden geführt werden kann, wo es sich wegen seines grössern specifischen Gewichts unter der atmosphärischen Luft lagert, so dass dieselbe allmälig herausgetrieben wird, ganz so wie es bei dem Chlorgase erwähnt worden ist. Die Flasche wird mit einem Glasstöpsel verschlossen, dessen oberes Drittheil mit Talg bestrichen ist. Will man die Säure in Wasser aufgelöst haben, so giesst man Wasser in die Flasche und setzt das Einleiten des Gases bis zur Sättigung desselben fort.

Das Unterchlorigsäure-Gas ist ein röthlich gelbes Gas von eigenthümlichem, durchdringenden, an Chlor und Jod erinnernden Geruch. Es wird bei wenig erhöhter Temperatur und durch den elektrischen Funken unter heftiger Explosion in ein Gemenge aus 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zerlegt. Gay-Lussac beobachtete selbst Explosion ohne bekannte Veranlassung. Im Sonnenlichte erfolgt die Zersetzung langsam und ohne Explosion; war das Gas mit Wasserstoffgas gemengt, so findet Explosion Statt. Bringt man frisch geglühte, in Quecksilber abgelöschte Kohle in das Gas, so wird es sogleich lebhaft absorbirt, aber die bei der Absorption freiwerdende Wärme veranlasst dann Explosion. Phosphor, Schwefel, Selen bewirken Explosion, indem Säuren und Chlorverbindungen entstehen, aber auch Chlor frei wird. Gepulverte Metalle werden darin in Gemenge von Oxyden und Chloriden oder in Oxychloride verwandelt, unter Explosion, wenn die Einwirkung heftig (Arsen); Oxyde verbinden sich damit; kann höhere Oxydation stattfinden, so entstehen sauerstoffreichere Oxyde und Chlormetalle; Silberoxyd giebt Chlorsilber und Sauerstoffgas. Salzsäure zersetzt sich damit in Wasser und Chlor: ClO und HCl geben HO und 2Cl, eine Zersetzung von grosser Wichtigkeit, auf welche wir zurückkommen werden. Ammoniakgas verpufft mit dem Gase; organische Körper werden dadurch zerstört.

Lässt man das Unterchlorigsäure-Gas in ein unter — 20° C. erkältetes kleines Glaskölbchen treten oder durch eine auf diese Temperatur erkältete Uförmige Röhre gehen, so wird es zu einer Flüssigkeit condensirt. Fig. 133 (s. folgd. S.) zeigt den Apparat, wie er auch zur Darstellung des Gases zu benutzen ist. *A* ist das Entwickelungsgefäss für Chlor, *B* die Waschflasche, *C* die Chlorcalciumröhre, *a* — *b* die Röhre mit Quecksilberoxyd, *D* die Condensationsröhre in dem Gefässe mit Kältemischung.

Die flüssige unterchlorige Säure ist roth, ganz dem arteriellen Blut ähnlich, geräth bei — 19 bis — 20° C. ins Kochen, giebt einen roth-

Fig. 133.



gelben Dampf, welcher eingeathmet starkes Husten und Blutspeien erregen kann. Sie muss mit der grössten Vorsicht gehandhabt werden, da sie sich äusserst leicht unter heftiger Explosion wie das Gas zersetzt. Ein einziger Feilstrich an einer Röhre, auf deren Boden sich einige Tropfen derselben befinden, reicht hin, um sie zum Detoniren zu bringen, selbst wenn sich die Röhre in einer Kältemischung von — 20° C. befindet, und stets ist es gefahrvoll, sie aus einem Glase in ein anderes zu giessen. Auch beim gelinden Erwärmen erfolgt die Zersetzung meist unter Explosion, bisweilen indess langsam und ohne Geräusch. Arsenik, Phosphor und Kalium brennen mit Flamme und zuweilen mit lebhafter Explosion, wenn man sie in die flüssige oder dampfförmige Säure bringt. Gepulvertes Antimon verhält sich auf gleiche Weise, während Antimon in glänzenden kleinen Stücken keine Wirkung ausübt (Pelouze).

Im Wasser sinkt die flüssige Säure zu Boden, löst sich aber nach und nach darin auf und ertheilt demselben eine orangengelbe Farbe. Dieselbe Farbe besitzt auch die durch Einleiten der gasförmigen Säure in Wasser erhaltene oder auf irgend eine andere Weise erhaltene Auflösung der Säure, wenn sie concentrirt ist. Beim Verdünnen wird die Färbung sehr schwach und eine Auflösung, welche nur einige Volumina Gas enthält, erscheint deshalb fast völlig farblos in Gläsern von geringem Durchmesser. Die Auflöslichkeit des Gases in Wasser ist ziemlich beträchtlich. Bei 0° absorbirt Wasser wenigstens das 200fache Volumen desselben. Da das specifische Gewicht des Gases 3,00 ist, 1 Litre desselben bei 0° und 760mm 3,900 Grm. wiegt, so nehmen 100 Thle. Wasser 78 Thle. Gas auf (Pelouze).

Die wässerige Lösung der unterchlorigen Säure, die flüssige wässerige Säure, besitzt den Geruch der sogenannten Bleichsalze (siehe unten), aber in durchdringendem unerträglichem Grade, wenn sie concentrirt ist. Schon im Dunkeln, schneller im Tageslichte und noch schneller im Sonnenlichte zerfällt die Säure darin in Chlor und eine höhere Oxydationsstufe oder in Salzsäure und Ueberchlorsäure. An der Luft dunstet Gas

daraus ab. Mässig concentrirt lässt sie sich destilliren, ohne dass bedeutende Zersetzung stattfindet; es geht stärkere Säure über und der Rückstand wird immer schwächer. Man kann deshalb aus einer verdünnten Säure durch fractionirte (unterbrochne) Destillation eine stärkere darstellen. Bei einem Versuche von Gay-Lussac enthielt das Destillat, nachdem $^1/_{10}$ der angewandten Säure übergegangen war, schon mehr als $^1/_4$ von dem ganzen Gehalt der Säure an unterchloriger Säure, nachdem $^2/_{10}$ überdestillirt waren, fast $^2/_3$ des ganzen Säuregehalts, und nachdem die Hälfte übergezogen war, fanden sich im Destillat $^5/_6$ der ganzen Menge der unterchlorigen Säure. Sehr concentrirte Säure wird bei der Destillation beträchtlich zersetzt, eben so auch eine sehr verdünnte wässerige Lösung der Säure.

Auf die Haut gebracht, wirkt die wässerige Säure ätzend und zwar in um so höheren Grade, je mehr concentrirt sie ist, sie färbt die Haut braun und erzeugt unter heftigen Schmerzen eine Wunde, welche schwierig vernarbt.

Arsen entzündet sich in der Säure und verbrennt selbst mitten in der Flüssigkeit mit schön blauem Lichte. Phosphor, Schwefel, Selen, Brom, Jod werden durch die Säure, selbst wenn sie verdünnt ist, zu Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. oxydirt.

Oxalsäure, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniakflüssigkeit bewirken in der Säure lebhaftes Aufbrausen von den entweichenden gasförmigen Zersetzungsproducten: Kohlensäure, Chlor, Stickstoff.

Die Säure verwandelt Schwefelblei schnell in schwefelsaures Bleioxyd und diese Fähigkeit besitzt sie in so hohem Grade, dass man sie selbst bei der verdünntesten Säure findet. Man kann deshalb eine verdünnte Lösung der Säure benutzen, um Holzwerk oder Gemälde zu bleichen, auf deren Oberfläche das Bleiweiss durch Schwefelwasserstoff geschwärzt worden ist.

In den Lösungen der Manganoxydulsalze erzeugt die Säure einen schwarzen sammetartigen Niederschlag von reinem Mangansuperoxyd, in der Lösung der Bleioxydsalze, besonders des dreibasischen essigsauren Bleioxyds, einen braunen Niederschlag von Bleisuperoxyd, was als Mittel dienen kann, diese Superoxyde rein zu erhalten.

Auf organische Stoffe wirkt die unterchlorige Säure zersetzend, im Allgemeinen oxydirend, wie Chlor und Salpetersäure; sie ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel und das Wirksame in den sogenannten Bleichsalzen. Lackmuspapier, Lackmusaufguss und andere Farbstofflösungen werden durch die unterchlorige Säure augenblicklich entfärbt. Wie Gay-Lussac bewiesen hat, ist das Bleichvermögen der Säure doppelt so gross, als das ihres Chlorgehalts, so dass bei Entstehung derselben ein Verlust an der Bleichkraft des Chlors nicht stattfindet, ohngeachtet doch die Hälfte des Chlors zur Bildung von Chlorid gebraucht wird. Verwandelt man z. B. Chlorwasser von bekannter Bleichkraft, durch Eintragen von Quecksilberoxyd, wie oben gelehrt, in eine

Lösung von unterchloriger Säure, so besitzt diese Lösung eine eben so starke Bleichkraft, als das Chlorwasser besass, obwohl die Hälfte des Chlors an das Quecksilber getreten ist. Die Hälfte der Bleichkraft kommt hiernach auf Rechnung des Chlors, die andere Hälfte auf Rechnung des Sauerstoffs der Säure.

Salzsäure wirkt auf die wässerige unterchlorige Säure, wie auf das Gas, es findet nämlich Wechselzersetzung statt, der Sauerstoff der unterchlorigen Säure oxydirt den Wasserstoff der Salzsäure und das Chlor aus beiden Säuren wird frei:

$$HCl \text{ und } ClO \text{ geben } 2Cl \text{ und } HO.$$

Ist die Lösung der unterchlorigen Säure sehr concentrirt und wird sie stark erkältet, so bildet sich auf Zusatz von Salzsäure krystallinisches Chlorhydrat.

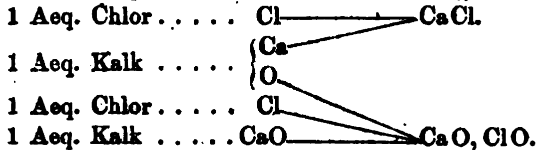
Mit den Alkalien und alkalischen Erden, also mit den löslichen alkalischen Basen giebt die unterchlorige Säure Lösungen von Unterchlorigsäure-Salzen. Die Säure ist aber eine so schwache Säure, dass sie die unlöslichen Basen nicht aufzulösen vermag (siehe oben Seite 398); auch ist sie nicht im Stande, aus den Kohlensäure-Salzen der Alkalien und alkalischen Erden die Kohlensäure auszutreiben (Williamson, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 54, S. 140), vielmehr werden ihre Salze durch Kohlensäure (so der Luft) zerlegt, weshalb sie nach der Säure riechen. Versetzt man die Lösung der Salze mit überschüssiger Salzsäure, so wird Chlor frei, sowohl aus der unterchlorigen Säure als auch aus der Salzsäure, weil die abgeschiedene unterchlorige Säure und die Salzsäure sich wechselseitig zersetzen, wie es schon oben angeführt ist. Wendet man Salpetersäure anstatt der Salzsäure, aber nicht im Ueberschusse an, so wird unterchlorige Säure frei und kann nun aus der Lösung abdestillirt werden.

Die Unterchlorigsäure-Salze — es sind nur die von Kali, Natron und Kalk gekannt — können nur bei niederer Temperatur bestehen, sie werden in höherer Temperatur zersetzt, können also nie bei höherer Temperatur entstehen. Kocht man Lösungen derselben, so findet sich nach einiger Zeit anstatt des Unterchlorigsäure-Salzes Chlorsäure-Salz und Chlormetall: $3\,(KaO, ClO)$ können geben: KaO, ClO_5 und $2\,KaCl$.

Unterchlorige Säure entsteht aber keineswegs allein bei der Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd, sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlor auf alkalische Basen (Alkalien und alkalische Erden) und auf viele Salze.

Leitet man z. B. zu pulverigem Kalkhydrat (gelöschten Kalk) oder in Kalkmilch (gelöschten Kalk in Wasser gerührt) Chlorgas, so erfolgt dieselbe Zersetzung wie bei dem Zusammentreffen von Chlor mit Quecksilberoxyd, das Chlor deplacirt 1 Aeq. Sauerstoff aus dem Kalk, indem es sich mit 1 Aeq. Calcium zu Chlorcalcium verbindet und der deplacirte Sauerstoff tritt an 1 Aeq. Chlor zu unterchloriger Säure. Die Säure bleibt

aber hier nicht frei, sondern, da sie eine starke lösliche Base vorfindet, so vereinigt sie sich mit dieser und das Endresultat ist 1 Aeq. Chlorcalcium und 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk, wie es das folgende Schema zeigt.



Man erkennt, dass der Zersetzungsprocess ganz ähnlich dem ist, wie er bei der Einwirkung von Schwefel auf alkalische Basen vorgeht (Seite 223 und 304). Es entsteht auf 1 Aeq. unterchlorigsauren Kalk deshalb 1 Aeq. Chlorcalcium, weil der Sauerstoffgehalt der unterchlorigen Säure 1 Aeq. beträgt.

Das auf angegebene Weise durch Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat erhaltene Product, im Wesentlichen ein Gemenge aus Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk, ist der allgemein bekannte Chlorkalk oder Bleichkalk, das wichtigste Material für den Bleichprocess; es verdankt seine Wirksamkeit dem unterchlorigsauren Kalke. Durch Einwirkung von Chlorgas auf kalte Kalilauge oder Natronlauge entstehen auf gleiche Weise Bleichflüssigkeiten, Bleichsalze, Gemenge von Chlorkalium oder Chlornatrium und unterchlorigsaurem Kali oder Natron.

Leitet man Chlorgas in eine Auflösung von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz), so wirkt das Chlor auf das Natron des Salzes, als wenn die Säure nicht vorhanden wäre, es bildet, indem es Schwefelsäure und Sauerstoff deplacirt, Chlornatrium und der deplacirte Sauerstoff tritt an Chlor zu unterchloriger Säure. Da aber die unterchlorige Säure, wie oben Seite 402 angeführt, eine äusserst schwache Säure ist, unvermögend, die Schwefelsäure von dem Natron zu trennen, so bleibt sie frei in der Flüssigkeit. Die in Folge der Bildung von Chlornatrium abgeschiedene Schwefelsäure giebt mit einem anderen Theil des schwefelsauren Natrons zweifach schwefelsaures Natron. Das Endresultat der Einwirkung von Chlorgas auf eine Lösung von schwefelsaurem Natron ist also eine Flüssigkeit, welche zweifach schwefelsaures Natron, Chlornatrium und freie unterchlorige Säure enthält, welche also stark bleichend wirkt und aus welcher man durch Destillation die unterchlorige Säure abscheiden kann. Dies ist ein sehr bequemer Weg zur Bereitung der wässerigen Säure; man leitet in eine Lösung von Glaubersalz Chlorgas und destillirt dann die Flüssigkeit (Williamson).

Auf die Lösungen vieler anderer Salze, namentlich auch auf die Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, wirkt das Chlor in gleicher Weise, denn die unterchlorige Säure ist nicht im Stande die Kohlensäure aus den Kohlensäure-Salzen auszutreiben (Seite 402). Auch wenn man gepulverten kohlensauren Kalk (zerriebene Kreide) in Wasser rührt und Chlor durch diese Flüssigkeit leitet, ist der Process derselbe, resultirt

eine bleichende Lösung von Chlorcalcium und freier unterchloriger Säure, aus welcher man die Säure abdestilliren kann. Dies ist wiederum ein Weg zur Gewinnung von wässeriger unterchloriger Säure (Williamson).

Die Anwendbarkeit des Chlorkalks zum Bleichen gründet sich darauf, dass Säuren aus demselben entweder die so stark bleichende unterchlorige Säure oder das nicht minder stark bleichende Chlor frei machen. Wenn jenes, — wenn dies der Fall, ergiebt sich aus Folgendem: Giebt man zu einer Lösung von Chlorkalk von einer verdünnten Sauerstoffsäure, z. B. Salpetersäure nach und nach nur so viel hinzu, als erforderlich ist, die Hälfte des Kalks in der Lösung zu neutralisiren, so wird in der Lösung unterchlorige Säure frei. Auch dies ist ein Weg zur Bereitung von wässeriger unterchloriger Säure. Man lässt in die concentrirte Chlorkalklösung, durch eine zu einer sehr feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre, unter stetem Umrühren, sehr verdünnte Salpetersäure in angegebener Menge fliessen und destillirt dann (Gay-Lussac). Giebt man aber von den Säuren so viel zu der Chlorkalklösung, dass sie allen Kalk der Lösung sich aneignen können, so wird Chlor frei. Weshalb ist leicht einzusehen. Die Hälfte der Säure zersetzt, wie angegeben, zuerst den unterchlorigsauren Kalk, als das leichter zersetzbare Salz und macht unterchlorige Säure frei, die andere Hälfte der Säure zersetzt dann aber auch das vorhandene Chlorcalcium und macht Salzsäure frei; Salzsäure und unterchlorige Säure können aber, wie oft erwähnt, nicht neben einander bestehen, sondern zerlegen sich wechselzeitig zu Wasser und Chlor (siehe oben). Salzsäure entwickelt deshalb aus Chlorkalk fast nur Chlor. Man muss sich stets erinnern, dass die sogenannten Bleichsalze neben unterchloriger Säure auch Chloride enthalten.

Es kann die Frage aufgeworfen werden, weshalb man selten das Chlor direct als Bleichmittel anwendet, weshalb man fast immer mit dem Chlor erst Chlorkalk, also Unterchlorigsäure-Salz bereitet und diesen zum Bleichen benutzt. Das Chlorgas ist in seiner Anwendung sehr unbequem, es nimmt, wie alle Gase, bei geringem Gewicht ein sehr grosses Volumen ein; es muss da, wo es verwandt werden soll, auch bereitet werden, lässt sich nicht in grösserer Menge aufbewahren und wirkt äusserst nachtheilig auf die Lungen der Arbeiter. Aehnlich verhält es sich mit der wässerigen Lösung des Gases, dem Chlorwasser. Sie muss ebenfalls am Orte des Verbrauchs dargestellt werden, da sie wegen des geringen Chlorgehalts die Kosten eines weiten Transports nicht trägt, und sie belästigt die Arbeiter ebenfalls in hohem Grade, wenn sie nicht sehr verdünnt ist.

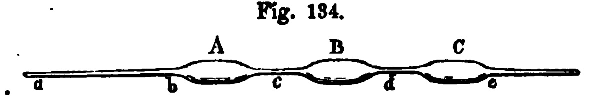
Ganz anders verhält es sich mit dem Chlorkalk. Er ist gleichsam verdichtetes Chlor, indem er in 100 Pfd. über 20 Pfd. bleichendes Chlor enthält; er verträgt einen weiten Transport und kann deshalb fabrikmässig da bereitet werden, wo die Umstände für seine Bereitung günstig

sind. Er riecht nicht nach Chlor, belästigt also nicht, und mit der grössten Bequemlichkeit lässt sich aus demselben eine Bleichflüssigkeit von beliebiger Stärke darstellen. Bei seiner Bereitung wird zwar, wie oben erläutert, nur die Hälfte des angewandten Chlors in unterchlorige Säure, in die bleichende Verbindung verwandelt, die andere Hälfte giebt ein Chlorid, das nicht bleichend wirkt, aber da, wie Gay-Lussac gezeigt hat (S. 401), 1 Aeq. unterchlorige Säure so bleichend wirkt, wie 2 Aeq. Chlor, so findet doch kein Verlust von Bleichkraft statt. Auch kann ja aus dem Chlorkalk sowohl das Chlor der unterchlorigen Säure als auch das des Chlorids durch Säuren frei gemacht werden.

Für Baumwollenwaaren besteht das Bleich-Verfahren im Wesentlichen aus den folgenden Operationen. Man kocht das gut gewaschene Zeug zuerst in Kalkwasser und dann in Aetznatronlauge, wodurch gewisse, in Alkalien lösliche Theile entfernt werden. Hierauf weicht man es in eine Auflösung von Chlorkalk ein, die so verdünnt ist, dass sie nur eben darnach schmeckt; diese übt eine, nur wenig oder nicht bemerkbare bleichende Wirkung auf dasselbe aus; indem man es nun aber in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser von 1,010 bis 1,020 specif. Gewicht bringt, erfolgt durch die ganze Substanz des Zeuges hindurch eine schwache Entwickelung von Chlor, und es nimmt sofort ein gebleichtes Ansehen an. Man kocht es nun zum zweiten Male mit Aetznatronlauge, weicht es wieder in verdünnte Chlorkalklösung und in verdünnte Schwefelsäure. Die Säure begünstigt die bleichende Wirkung, und sie ist ausserdem nöthig, um das kaustische Alkali zu entfernen, von welchem ein Theil dem Zeuge hartnäckig anhängt. Die Faser der Zeuge wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht angegriffen, wenn man es auch mehrere Tage in derselben lässt, nur darf das Zeug mit der darin befindlichen Säure nicht trocknen oder aus der Flüssigkeit heraussteben. Um daher jede Spur von Säure zu entfernen, muss man nach dem letzten Säurebade das Zeug durch warmes Wasser nehmen, dem ein wenig kohlensaures Natron zugegeben ist.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure lässt sich nach Regnault auf folgende Weise ermitteln. Man setzt mit dem Apparate, welcher das Unterchlorigsäuregas liefert (Seite 399 Fig. 133), eine enge Röhre in Verbindung, an welche, wie es Fig. 134 zeigt, die Kugeln oder

Fig. 134.



Erweiterungen *ABC* angelöthet sind und erhitzt die Stelle *a* — *b* mittelst einer Spirituslampe oder durch einige Kohlen. Das Gas wird bei seinem Durchgange durch diese Stelle in Chlorgas und Sauerstoffgas zerlegt und die Kugeln füllen sich nach einiger Zeit mit dem Gemenge der beiden Gase in dem Verhältnisse, in welchem sie unterchlorige Säure bilden. Wenn dies erfolgt, schmilzt man mit Hülfe einer sehr spitzen Löthrohr-

flamme die enge Röhre bei *b c d* und *e* zu und man erhält so drei Kugeln mit den Gasen gefüllt. Oeffnet man nun eine solche Kugel, durch Abbrechen der Spitze, in verdünnter Kalilauge, so absorbirt die Lauge das Chlorgas und dringt in die Kugel. Man senkt dann die Kugel so weit in die Lauge ein, dass diese ausserhalb und innerhalb derselben gleich hoch steht, verschliesst die Oeffnung mit dem Finger und hebt sie hervor. Das Volumen der eingedrungenen Lauge ist natürlich gleich dem Volumen des Chlorgases. Füllt man die Kugel dann völlig mit der Lauge und zieht man das dem Chlorgase entsprechende Volumen ab, so bleibt das Volumen des Sauerstoffgases. Die Volumbestimmung kann durch Wägen der Kugel mit der Lauge und im leeren Zustande gefunden werden. Der Versuch zeigt, dass das Volumverhältniss des Chlors zum Sauerstoff wie 2 : 1 ist, dass das Gasgemenge auf 2 Vol. Chlorgas 1 Vol. Sauerstoffgas enthält. Dies entspricht 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Sauerstoff.

Es wiegen nun:

2 Vol. Chlorgas . . .	4,9000
1 Vol. Sauerstoffgas . .	1,1056
Summa des Gewichts . .	6,0056.

Das specifische Gewicht des Unterchlorigsäuregases ist durch den Versuch zu 2,977 gefunden worden; man ersieht, dass diese Zahl fast genau die Hälfte von 6,00 ist, dass also 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoff nicht 1 Vol., sondern 2 Vol. Unterchlorigsäuregas geben (Seite 397).

Chlorsäure.

Formel: ClO_5 oder $^vCl_2O_5$. — Aequivalent 75,46 oder 943,2. — In 100: Chlor 47, Sauerstoff 53. —

Bei der Einwirkung von Chlor auf Kali entdeckte Berthollet das chlorsaure Kali. Es wurde schon damals für das Salz einer Säure gehalten, die reicher an Sauerstoff sei, als die oxydirte Salzsäure (das Chlor) und deshalb überoxydirt salzsaures Kali genannt. Gay-Lussac gelang es später, die wasserhaltige Säure aus dem Salze abzuscheiden; er gab ihr, der Chlortheorie gemäss, den Namen Chlorinsäure und bestimmte das Verhältniss des Chlors und Sauerstoffs in derselben.

Wenn man einen Strom Chlorgas durch eine concentrirte Auflösung von Aetzkali leitet, so wird das Gas absorbirt und es entsteht eine Flüssigkeit, welche anfangs bleichend wirkt, in Folge der Bildung von Unterchlorigsäure-Salz, welche diese Eigenschaft aber nach und nach und besonders beim Erhitzen verliert, und endlich ein Gemisch von Chlorkalium und chlorsaurem Kali enthält, von denen das letztere Salz, als das schwerer lösliche, sich beim Erkalten in glänzenden, tafelförmigen Krystallen ausscheidet und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten wer-

den kann. Anstatt des Kalis kann auch kohlensaures Kali genommen werden, wo dann die Kohlensäure entweicht (siehe chlorsaures Kali).

Denkt man sich 6 Aeq. Kali (Kaliumoxyd) mit 6 Aeq. Chlor zusammengebracht, so werden 5 Aeq. Kali durch 5 Aeq. Chlor zerlegt, welche sich mit dem Kalium zu 5 Aeq. Chlorkalium verbinden, während die 5 Aeq. Sauerstoff aus dem Kali mit dem noch übrigen 1 Aeq. Chlor, Chlorsäure, und diese mit dem noch vorhandenen 1 Aeq. Kali 1 Aeq. chlorsaures Kali giebt, wie es das folgende Schema zeigt, in welchem die Zahlen Aequivalente bedeuten.

	Vor der Zerlegung.	Nach der Zerlegung.	
5 Chlor	5 Chlor	5 Chlorkalium	
5 Kali	5 Kalium	(5 Chlorkalium)	
	5 Sauerstoff ..	(1 Chlorsäure)	
1 Chlor	1 Chlor	1 Chlorsäure	1 Chlorsaures Kali.
1 Kali	1 Kali	1 Kali	

Oder in Zeichen:

$$6 Cl \text{ und } 6 KaO \text{ geben } KaO, ClO_5 \text{ und } 5 KaCl^{*)}.$$

Auf diese Weise wirkt das Chlor auf alle auflöslichen alkalischen Basen. So erhält man chlorsauren Baryt neben Chlorbarium, wenn man Chlorgas durch eine Auflösung von Baryt (Aetzbaryt) leitet, aber wegen der Gleichlöslichkeit der beiden Salze ist die Trennung derselben nicht zu bewerkstelligen.

Unter den Zersetzungsproducten der sauerstoffärmeren Säuren des Chlors und deren Salze findet sich häufig Chlorsäure. So geben die Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure Millon's beim Zusammentreffen mit Basen: Chloride und Chlorsäure-Salze (siehe unten), und die Unterchlorigsäure-Salze werden durch erhöhte Temperatur in ein Gemenge von Chlormetall und Chlorsäure-Salz verwandelt (Seite 402).

Das chlorsaure Kali bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung der Chlorsäure und aller Verbindungen derselben, da es am Leichtesten rein zu erhalten ist. Es wird in Fabriken bereitet und kommt jetzt sehr billig im Handel vor.

Die Chlorsäure ist wie die Salpetersäure nur in Verbindung mit Wasser (als Hydrat) oder mit basischen Oxyden (Basen) bekannt.

Man scheidet die Chlorsäure, wie die Unterschwefelsäure (Seite 302)

---

*) Wahrscheinlich ist der Process weit complicirter, aber er pflegt auf diese Weise dargestellt zu werden. Man kann sich denken, dass Anfangs 1 Aeq. unterchlorigsaures Kali und 1 Aeq. Chlorkalium entstehen, wie bei der unterchlorigen Säure besprochen (Seite 403) und dass dann das ferner zutretende Chlor auf die unterchlorige Säure, wie auf jede andere oxydirbare Verbindung, durch Wasserzersetzung oxydirend wirkt, dass also 4 Aeq. Chlor 4 Aeq. Wasser zerlegen, deren Sauerstoff die unterchlorige Säure in Chlorsäure verwandelt, deren Wasserstoff mit dem Chlor 4 Aeq. Salzsäure giebt, die mit 4 Aeq. Kali 4 Aeq. Chlorkalium bilden. Das Endresultat ist, wie oben, 1 Aeq. Chlorsäure-Salz und 5 Aeq. Chlorkalium.

aus dem chlorsauren Baryt durch Schwefelsäure ab. Man giebt zu der Lösung des Barytsalzes nach und nach verdünnte Schwefelsäure in kleinen Antheilen, bis zur vollständigen Fällung des Baryts, unter möglichster Vermeidung jedes Ueberschusses von Schwefelsäure. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, welche weder durch Barytwasser noch durch Schwefelsäure getrübt werden darf, concentrirt man dann durch Verdampfen in höchst gelinder Wärme (Gay-Lussac). Zweckmässig berechnet man vorher aus dem Gewichte des chlorsauren Baryts die zur Zersetzung desselben wenigstens annähernd erforderliche Menge von Schwefelsäure. Der chlorsaure Baryt ist $BaO, ClO_5 + HO$, sein Aequivalent also 152. Ein Aequivalent desselben erfordert 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat (49) oder eine entsprechende Menge einer verdünnteren Säure.

Der chlorsaure Baryt kann nach Böttger auf folgende Weise bereitet werden. Man löst 7 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron und $7^1/_2$ Thle. Weinsäure in 24 Thln. Wasser bei Siedhitze und giebt zu dieser siedendheissen Lösung von zweifach weinsaurem Natron eine ebenfalls siedendheisse Lösung von 6 Thln. chlorsaurem Kali in 16 Thln. Wasser. Nach dem Umrühren nimmt man die Flüssigkeit vom Feuer und lässt sie erkalten, wo sich der durch Wechselzersetzung entstandene Weinstein (zweifach weinsaures Kali) ausscheidet, während chlorsaures Natron in Lösung bleibt. Man filtrirt die Lösung ab, setzt zu ihr eine höchstens auf $+ 55^0$ erwärmte Auflösung von 6 Thln. Oxalsäure in 18 Thln. Wasser hinzu, rührt tüchtig durch und bringt sie dann nach dem Erkalten in eine Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure, damit sich das enstandene oxalsaure Natron möglichst vollständig ausscheide. Die davon abgegossene Flüssigkeit ist eine nicht völlig reine Lösung von Chlorsäure, sie giebt, mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt in der Kälte neutralisirt, eine Lösung von chlorsaurem Baryt, aus welcher durch Verdampfen schöne Krystalle des Salzes erhalten werden. Andere Methoden zur Darstellung des Salzes siehe bei chlorsaurem Baryt.

Wenn man eine heisse Lösung von chlorsaurem Kali mit einem Ueberschuss von Kieselflusssäure (siehe Kiesel) vermischt, so wird das Kali als unlösliches Kieselfluorkalium in der Form eines durchscheinenden irisirenden Niederschlags gefällt. Die nach dem Erkalten von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist eine Lösung von Chlorsäure und der überschüssig zugesetzten Kieselflusssäure. Lässt man nun diese Lösung in gelinder, 30^0 C. nicht übersteigender Wärme oder noch besser unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure und Kalk verdampfen, so entweicht die Kieselflusssäure und die Chlorsäure bleibt concentrirt und rein zurück. Es wird für zweckmässig gehalten, der verdampfenden Säure etwas fein zertheilte Kieselsäure zuzusetzen, wie sie bei der Analyse der Silicate oder bei der Bereitung der Kieselflusssäure erhalten wird. Bleibt von dieser Kieselsäure etwas zurück, so giesst man die Säure davon ab. — Man kann auch die kieselflusssäurehaltige Chlorsäure erst zur Darstellung

von reinem chlorsaurem Baryt benutzen, sie nämlich mit kohlensaurem Baryt neutralisiren, wobei die Kieselflusssäure, in Folge der Bildung von unlöslichem Kieselfluorbarium entfernt wird, und die Lösung von chlorsaurem Baryt zur Krystallisation verdampfen.

Die concentrirte wässerige Chlorsäure ist farblos, etwas dickflüssig, besitzt keinen Geruch, aber einen stark sauren Geschmack. Beim Erwärmen über 40° C. wird sie zersetzt; in einer Retorte erhitzt giebt sie anfangs Wasser, dann ein Gemisch von Chlorgas und Sauerstoffgas und Ueberchlorsäure ($2 ClO_5$ geben: Cl und O_3 und ClO_7). Sie röthet Lackmus zuerst, bleicht es aber nachher und wenn die Säure sehr concentrirt ist, entzündet sich das Papier bisweilen beim Trocknen, eben so wie Leinwand, die man mit der concentrirten Säure benetzt hat und in gelinder Wärme trocknet. Zink und Eisen lösen sich in der verdünnten Säure unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Durch Salzsäure wird sie unter Entwickelung von Chlor zersetzt, ihr Sauerstoff oxydirt den Wasserstoff der Salzsäure ($5 HCl$ und ClO_5 geben: $5 HO$ und $6 Cl$).

Alle Körper, welche einer höheren Oxydation fähig sind, werden durch die Säure höher oxydirt. Schweflige Säure und phosphorige Säure z. B. geben damit Schwefelsäure und Phosphorsäure, und Chlor oder Salzsäure ($5 SO_2$ und ClO_5 können geben: $5 SO_3$ und Cl, oder $6 SO_2$ und ClO_5 und HO können geben: $6 SO_3$ und HCl). Schwefelwasserstoff giebt Wasser, Salzsäure und Schwefel oder Salzsäure und Schwefelsäure ($6 HS$ und ClO_5 können geben $5 HO$ und HCl und $6 S$, oder $3 HS$ und $2 ClO_5$ können geben: $2 HCl$ und HO und $3 SO_3$).

Die Salze der Chlorsäure sind, wie die Salpetersäure-Salze, alle in Wasser auflöslich; das Kalisalz ist das am wenigsten leicht lösliche; das Barytsalz, Bleisalz und Silbersalz können in schönen Krystallen erhalten werden, das Kalk- und Magnesia-Salz sind zerfliesslich. Die Darstellung des Kalisalzes und Barytsalzes ist oben angegeben worden, die übrigen Salze werden entweder direct aus der Säure und den Basen dargestellt oder durch Wechselzersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure-Salzen bereitet.

Mit brennbaren Körpern gemengt, detoniren die schmelzbaren Chlorsäure-Salze durch Schlag und Reiben und beim Erhitzen sehr heftig. Reibt man z. B. einen Gramm chlorsaures Kali (nicht mehr) mit etwas Schwefel in einer Reibschale, so finden Peitschenknall ähnliche Explosionen Statt, und bisweilen kann die Reibschale zertrümmert werden. Aus diesem Grunde darf man niemals chlorsaures Kali mit brennbaren Körpern durch Reiben vermengen.

Schwefelsäure entbindet aus den Chlorsäure-Salzen ein gelbes Gas von eigenthümlichem Geruche, welches stark bleicht; ähnlich wirken auch Salzsäure und Salpetersäure ein (siehe Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure). Lässt man auf ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Zucker mittelst eines Glasstabes einen Tropfen Vitriolöl fallen, so brennt das Gemisch lebhaft mit heller Flamme ab.

Beim Erhitzen bis zum Rothglühen geben die Salze Sauerstoffgas aus und hinterlassen Chlormetall, wodurch sie sich von den ähnlichen Salpetersäure-Salzen unterscheiden (Darstellung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kali). Ihre Lösungen werden nicht durch Baryt- und Silber-Lösungen gefällt und wirken nicht bleichend.

Die Chlorsäure erleidet keine technische Anwendung. Chlorsaures Kali ist ein in der Feuerwerkerei zu Buntfeuern häufig benutztes Salz; auch chlorsaurer Baryt dient dazu. Früher wurde das chlorsaure Kali in grosser Menge zu den Zündhölzchen gebraucht, welche man durch Eintauchen in concentrirte Schwefelsäure entzündete. Sie sind jetzt durch die Reibzündhölzchen verdrängt. Dem Chemiker ist das chlorsaure Kali eine werthvolle Quelle von Sauerstoff.

Aus dem Kalisalze lässt sich das Aequivalent und die Zusammensetzung der Säure ermitteln.

Ueberchlorsäure.

Formel: ClO_7 oder ${}^{v}Cl_2O_7$. — Aequivalent: 91,46 oder 1143,2. — In 100: Chlor 38,7, Sauerstoff 61,3.

Diese Säure des Chlors, welche man auch wohl Perchlorsäure und Oxychlorsäure genannt hat, und welche durch ihre Beständigkeit und die Fähigkeit sich destilliren zu lassen, so sehr von der Chlorsäure abweicht, wurde vom Grafen Stadion entdeckt, indem er die Entstehung ihres Kalisalzes bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali wahrnahm.

Trägt man chlorsaures Kali, als feines Pulver und gut getrocknet, in sehr kleinen Antheilen in concentrirte Scwefelsäure, die man in einer offenen Schale sehr gelinde erwärmt, so zerfällt die von der Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Chlorsäure in Ueberchlorsäure und Unterchlorsäure:

$$3\,ClO_5 \text{ geben } ClO_7 \text{ und } 2\,ClO_4$$

Die Ueberchlorsäure wird vom Kali gebunden, die Unterchlorsäure entweicht theils unzersetzt als gelbes Gas, theils wird sie in Chlor, Sauerstoff, chlorige Säure und auch Ueberchlorsäure zerlegt. Aus dem zurückbleibenden Gemenge von zweifach schwefelsaurem Kali und überchlorsaurem Kali nimmt kaltes Wasser vorzugsweise das erste, leicht lösliche Salz auf, durch Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisiren ist dann das letztere Salz rein zu erhalten.

Bei der Darstellung des überchlorsauren Kalis auf diese Weise ist die grösste Vorsicht zu beobachten, da die Unterchlorsäure eine höchst leicht und heftig explodirende Verbindung ist. Gäbe man die Schwefelsäure zu dem chlorsauren Kali, oder trüge man zuviel des Salzes auf einmal in die Säure ein, so könnte eine gefährliche Detonation erfolgen. Der Zersetzungsprocess ist nur noch wegen des Auftretens der Unter-

chlorsäure von Interesse (siehe Unterchlorsäure), da bessere Wege zur Bereitung des überchlorsauren Kalis gefunden sind.

Mässig erwärmte Salpetersäure zerlegt, nach Penny, das chlorsaure Kali ruhig; es entweichen 1 Aeq. Sauerstoff und das Chlor und der Sauerstoff von 8 Aeq. Unterchlorsäure als ein Gemenge, nicht als Verbindung, und der Rückstand besteht aus 3 Aeq. salpetersaurem und 1 Aeq. überchlorsaurem Kali, welche man durch Auflösen in der kleinsten Menge kochenden Wassers trennen kann, indem beim Erkalten das Ueberchlorsäure-Salz in kleinen glänzenden Krystallen sich ausscheidet, die durch Umkrystallisiren zu reinigen sind [4 (KaO, ClO_5) geben 3 (KaO, NO_5) und KaO, ClO_7 und 6 Vol. Cl und 13 Vol. O].

Die bequemste Methode zur Gewinnung des überchlorsauren Kalis, welche alle anderen überflüssig macht, ist die von Serullas entdeckte. Wenn man nämlich aus chlorsaurem Kali durch Erhitzen Sauerstoff austreibt, so zeigt sich das geschmolzene Salz bei einem gewissen Punkte der Zersetzung dickflüssig oder teigig (Seite 15), und es enthält dann neben Chlorkalium überchlorsaures Kali. Löst man das Salzgemenge in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das wenig auflösliche überchlorsaure Kali aus, oder behandelt man das Salzgemenge mit kaltem Wasser, so löst dies das Chlorkalium, mit Zurücklassung des überchlorsauren Kalis, welches dann durch Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisiren rein erhalten wird. Die Ausbeute ist am grössten, wenn man aus 100 Gramm chlorsaurem Kali durch langsames und mässiges Erhitzen $6^1/_2$ Litre (8 — 9 Procent) Sauerstoffgas austreibt; der Rückstand enthält dann 65 bis 66 Proc. überchlorsaures Kali und man gewinnt daraus an 60 Procent reines Salz (Marignac, Berzelius Jahresbericht, Bd. 24, Seite 191; siehe auch überchlorsaures Kali).

Aus dem überchlorsauren Kali lässt sich die wasserhaltige Ueberchlorsäure mittelst Kieselflusssäure im Allgemeinen auf demselben Wege darstellen, welcher zur Gewinnung der Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali beschrieben ist. Man kocht das gepulverte Salz mit einem Ueberschusse von Kieselflusssäure, decanthirt nach dem Erkalten die saure Flüssigkeit von dem entstandenen Fluorkieselkalium, dampft sie im Wasserbade ein, nach Zusatz von ein wenig fein zertheilter Kieselsäure, welche bei einer gewissen Concentration mit der überschüssigen Flusssäure als Fluorkieselgas weggeht und destillirt alsdann in einer Retorte aus dem Sandbade. Was zuerst übergeht, ist eine verdünnte Säure, die Temperatur steigt fortwährend bis auf 200° C., wo dann concentrirte Ueberchlorsäure von 1,65 specif. Gew. übergeht, welche man in gewechselter Vorlage auffängt.

Die Flüchtigkeit und Beständigkeit der Ueberchlorsäure gestattet es, sie auf noch einfachere Weise aus dem Kalisalze abzuscheiden, nämlich durch Destillation desselben mit Schwefelsäure, wie es schon ihr Entdecker Graf Stadion gethan hat. Nativelle empfiehlt, auf folgende Weise zu operiren. Man übergiesst in einer Retorte 10 Thle. des

fein zerriebenen überchlorsauren Kalis mit 20 Thln. reiner salpetersäurefreier Schwefelsäure, die mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, legt ohne Lutum eine Vorlage vor, welche gut abgekühlt werden kann und erhitzt. Sobald das Salz aufgelöst worden ist und die Entwickelung der Ueberchlorsäure beginnt, mässigt man die Temperatur und erhält sie auf ohngefähr 140° oder doch so, dass der Inhalt der Retorte nie ins Sieden kommt, wo dann die Säure nicht bedeutend mit Schwefelsäure und Salzsäure vermengt übergeht. Wenn der Rückstand farblos geworden ist, und die Tropfen nur langsam auf einander folgen, wird die Operation beendet, weil von da an sehr viel Schwefelsäure überdestillirt. Man erhält so 3 Thle. einer Säure von 1,45 specif. Gew. Um die gewonnene Säure von Chlor und Schwefelsäure zu reinigen, setzt man zu derselben von einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd so lange, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, decanthirt oder filtrirt und giebt dann frisch gefällten kohlensauren Baryt hinzu bis zur Entfernung aller Schwefelsäure oder vielmehr, bis eine kleine Menge von überchlorsaurem Baryt entstanden ist, und filtrirt wieder. Hierauf destillirt man die silberhaltige und barythaltige Säure, am besten aus dem Oelbade. Man hält dabei die Temperatur sehr lange unter 140° C., wo fast nur Wasser übergeht, dann wechselt man die Vorlage und destillirt nun die concentrirte Säure ab. Ohngefähr $1^1/_2$ Thl. Säure von 1,72 bis 1,82 specif. Gew. werden erhalten.

Unter den Zersetzungsproducten anderer Säuren des Chlors tritt nicht selten Ueberchlorsäure auf. Sie wird erhalten bei der Destillation der Chlorsäure, wie oben Seite 409 gesagt; sie entsteht durch Einwirkung des Sonnenlichts auf trockene chlorige Säure, Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure (Millon) und bildet sich beim Zusammentreffen von Chlorüberchlorsäure (zweifach überchlorsaurer chloriger Säure) mit Basen (Millon, siehe Chlorüberchlorsäure).

Die concentrirte flüssige Ueberchlorsäure ist farblos, geruchlos und schmeckt stark sauer. Sie raucht etwas an der Luft. Destillirt man sie mit dem 4- bis 5fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, so wird zwar ein grosser Theil davon in Sauerstoff und Chlor zerlegt, aber der bei wenig erhöhter Temperatur zuerst übergehende Antheil erstarrt in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse und zu langen vierseitigen Nadeln, welche nach Serullas zwei verschiedene Hydrate sind, von denen das letztere am wenigsten Wasser enthält und das flüchtigste ist. In diesem starren Zustande wird sie auch auf dem von Nativelle bezeichneten Wege erhalten, wenn man concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung des überchlorsauren Kalis verwendet. Die Krystalle schmelzen bei 45° C., zerfliessen an der Luft und bewirken in Wasser gebracht lebhaftes Zischen. Auch die concentrirte flüssige Säure zieht begierig Feuchtigkeit an und erhitzt sich mit Wasser.

Die Ueberchlorsäure ist bei weitem die beständigste der Sauerstoffverbindungen des Chlors. Sie wirkt nicht bleichend, wird durch die Ge-

genwart von Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert, mit einem grossen Ueberschusse dieser Säure erhitzt, zerfällt sie vollständig in Chlor und Sauerstoff (Millon). Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff und ähnliche oxydirbare Körper werden durch dieselbe nicht oxydirt. In dem Dampfe der siedenden Säure entzündet sich Papier. Sie löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf und ist hinsichtlich der Stärke ihrer Verwandtschaft eine der mächtigsten Säuren. Mit den Basen bildet sie ausgezeichnete Salze.

Die Salze der Ueberchlorsäure sind im Allgemeinen leicht löslich in Wasser; schwerlöslich ist das Kalisalz, weshalb man wohl die Ueberchlorsäure und Kalisalze als Reagentien für einander benutzt. Die Gewinnung des Kalisalzes ist oben besprochen; andere Salze können direct aus der Säure und Base (oder deren Kohlensäure-Salze) dargestellt oder durch Wechselzersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure-Salzen erhalten werden.

Wie die Chlorsäure-Salze zerfallen die Ueberchlorsäure-Salze beim Erhitzen in Chloride und Sauerstoff, erfordern aber eine stärkere Hitze zur Zersetzung als diese. Sie verbrennen die brennbaren Körper nicht so heftig wie die Chlorsäure-Salze, detoniren aber doch beim Erhitzen mit brennbaren Körpern heftig.

Die Ueberchlorsäure ist die am leichtesten zu erhaltende Säure der kleinen Classe von Säuren, zu welcher ausser ihr noch Ueberjodsäure und Uebermangansäure gehören. Sie erleidet keine technische Benutzungen, aber das Kalisalz wird neuerlichst in der Feuerwerkerei anstatt des chlorsauren Kalis angewandt.

Aus dem Kalisalze lässt sich das Aequivalent und die Zusammensetzung der Säure ermitteln.

Chlorige Säure.

Formel: ClO_3 oder ${}^{v}Cl_2O_3$. — Aequivalent: 59,46 oder 743,2.
In 100: Chlor 59,63, Sauerstoff 40,37.

2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Chlorgas	4,900	oder 4,432
3 Vol. (3 Aeq.-Vol.) Sauerstoffgas . . .	3,317	„ 3,000
3 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Chlorigsäuregas .	8,217	oder 7,432

also specif. Gew. $\frac{8,217}{3}$ oder $\frac{7,432}{3}$, das ist 2,739 oder 2,477.

Die Existenz der chlorigen Säure, derjenigen Oxydationsstufe des Chlors, welche der salpetrigen Säure entspricht, wurde längst vermuthet und vorhergesagt, aber es gelang erst in neuerer Zeit Millon, dieselbe darzustellen, ihr Verhalten gegen Basen und die Zusammensetzung ihrer Salze zu ermitteln. Es lässt sich zwar sagen, dass man schon vor Millon Chlorigsäure-Salze unter den Händen gehabt habe, aber es muss dann hinzugefügt werden, dass die Natur und Zusammensetzung derselben nicht erkannt oder verkannt worden ist. So hielt Martens die Salze,

welche durch Einwirkung von Unterchlorsäure auf Basen entstehen, für Unterchlorsäure-Salze, während sie doch in der That Gemenge sind von Chlorsäure-Salzen und Chlorigsäure-Salzen. Ebenso muss dahin gestellt bleiben, ob die chlorhaltigen Körper, welche von Mulder durch Einwirkung des Chlors auf Protein, Leim u. s. w. erhalten worden sind, und in denen er chlorige Säure annimmt, diese Säure wirklich enthalten (Vergleiche de Vry, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, Seite 248). Das Wirksame der bleichenden Chlorverbindungen, was man ebenfalls für chlorige Säure zu nehmen geneigt war, hat sich als unterchlorige Säure erwiesen.

Beim Zusammenbringen von Unterchlorsäure (ClO_4) und Chlorochlorsäure (Cl_3O_{13}) mit Kali erhielt Millon, von der erstern ein Gemenge aus 1 Aeq. Chlorsäure-Salz und 1 Aeq. Chlorigsäure-Salz, von der letztern ein Gemenge aus 2 Aeq. Chlorsäure-Salz und 1 Aeq. Chlorigsäure-Salz. Dadurch war zunächst die Existenz der chlorigen Säure in Salzen dargethan. Es gelang ihm alsdann bald die Säure zu isoliren, auf eine Weise, von der man mit Berzelius sagen muss, dass sie eben so sinnreich ausgedacht als leicht auszuführen ist.

Die chlorige Säure ist die beständigste Sauerstoffverbindung des Chlors bei Anwesenheit irgend eines desoxydirenden Körpers, wenn man sich nur innerhalb der Schranken der Temperatur hält, jenseits der diese Säure oder ihre Verbindungen zersetzt werden. Sie bildet sich stets, wenn eine Auflösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure mit desoxydirenden Substanzen zusammengebracht wird, z. B. mit verschiedenen Metallen, mit arseniger Säure, mit Stickstoffoxyd, mit Weinsäure, Zucker, Eiweiss u. s. w. Die Salpetersäure hat hierbei nicht allein die Function, die Chlorsäure aus dem Kalisalze zu deplaciren, sondern sie ist nach Millon noch auf eine ganz andere Weise bei dem Processe thätig. Die Desoxydation der Chlorsäure zu chloriger Säure erfolgt nämlich nach Millon nicht durch unmittelbare Einwirkung der angeführten desoxydirenden Substanzen auf dieselbe, sondern diese Substanzen wirken zunächst desoxydirend auf die Salpetersäure; es wird dadurch Stickstoffoxyd frei, welches einen anderen Theil Salpetersäure zu salpetriger Säure desoxydirt, und diese nun endlich entzieht der Chlorsäure Sauerstoff und verwandelt sie in chlorige Säure, indem sie selbst wiederum zu Salpetersäure wird. So wiederholt sich das Spiel, es findet abwechselnd Desoxydation und Reoxydation Statt, so lange noch Substanz vorhanden ist, welche der Salpetersäure Sauerstoff zu entziehen vermag und so lange sich noch Chlorsäure vorfindet, welche der entstandenen salpetrigen Säure Sauerstoff abgeben kann. Denken wir uns 3 Aeq. arsenige Säure, 3 Aeq. Chlorsäure und 3 Aeq. Salpetersäure in Thätigkeit, so lässt sich der complicirte Process auf folgende Weise darstellen.

$3AsO_3$ und $3NO_5$ geben zunächst $3AsO_5$ und $2NO_2$ und NO_5;
$2NO_2$ und NO_5 geben alsdann $3NO_3$;
$3NO_3$ und $3ClO_5$ geben endlich $3NO_5$ und $3\ ClO_3$.

Stickstoffoxyd allein wirkt weder auf Chlorsäure noch auf chlorsaures Kali, die salpetrige Säure aber veranlasst sogleich die Zersetzung beider, und die Bildung von chloriger Säure, und so tritt diese Säure immer auf, wenn chlorsaures Kali mit Salpetersäure zusammengebracht wird unter Umständen, welche die Entstehung von salpetriger Säure gestatten. Löst man z. B. in Salpetersäure von + 40 bis 45° C. chlorsaures Kali auf und leitet man bei dieser Temperatur Stickstoffoxydgas durch die Lösung, so entweicht Chlorigsäuregas in reichlicher Menge. Bemerkt zu werden verdient aber doch, dass die Chlorsäure durch arsenige Säure und Weinsäure unmittelbar desoxydirt werden kann.

Zur Darstellung der chlorigen Säure rührt man, nach Millon, 15 Thle. fein zerriebene arsenige Säure und 20 Thle. gepulvertes chlorsaures Kali mit Wasser zu einem flüssigen Teige an, übergiesst diesen mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. und 20 Thln. Wasser, giebt das Gemenge in einen Kolben von 300 bis 400 C. C. Capacität, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss und befestigt in dessem Halse ein Gasleitungsrohr. Bei 25° C. erfolgt nach einigen Augenblicken die Reaction von selbst, man kann sie ohne Furcht sofort beginnen lassen, wenn man eine einzige glühende Kohle unter den Kolben bringt oder noch besser, wenn man denselben im Wasserbade erwärmt. Die Temperatur darf 45 bis 50° C. nie übersteigen. Das entweichende Chlorigsäuregas lässt man auf den Boden trockner Flaschen treten, aus denen es die Luft verdrängt, oder man leitet es zur Absorption in Wasser. Soll es getrocknet werden, so lässt man es durch eine Chlorcalciumröhre gehen. Die Operation ist beendet, wenn das Gemenge in dem Kolben sich entfärbt.

Die Salpetersäure muss völlig rein sein, frei von Salzsäure und Schwefelsäure, welche zur Bildung von Unterchlorsäure und in Folge davon zu starken Erschütterungen Veranlassung geben würden. Arbeitet man genau wie angegeben, so schreitet die Operation so ruhig vor, wie die Entwickelung von Chlor und von Kohlensäure in einem Gasentbindungsapparate. Zuweilen treten Erschütterungen ein, und diese können selbst den Bruch einer Flasche herbeiführen, aber niemals nehmen diese Erschütterungen den Charakter der heftigen Explosion an, die das Arbeiten mit Unterchlorsäure so gefährlich machen, und jede Gefahr lässt sich leicht dadurch verhüten, dass man den Apparat mit einem doppelt zusammen gelegten Tuche bedeckt.

Anstatt der arsenigen Säure kann man auch Weinsäure anwenden. Das Verhältniss der Materialien ist dann 1 Thle. Weinsäure, 4 Thl. chlorsaures Kali, 6 Thle. Salpetersäure, 8 Thle. Wasser. Man erhält hier die chlorige Säure gemengt mit Kohlensäuregas, was für manche Zwecke ohne Belang ist, so für die Darstellung der wässerigen Lösung und des Barytsalzes. Als de Vry heisse Lösungen gleicher Aequivalente chlorsauren Kalis und Weinsäure vermischte, krystallisirte beim Erkalten ein

Doppelsalz von chlorsaurem und weinsaurem Kali aus, und die Mutterlauge, welche stark sauer reagirte, und welche freie Chlorsäure und Weinsäure enthielt, gab beim Kochen in einer Retorte eine reichliche Menge Chlorigsäuregas gemengt mit Kohlensäuregas (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, Seite 248).

Hat man auf unten angegebene Weise chlorigsaures Bleioxyd dargestellt, so kann man sich durch Uebergiessen desselben mit einem Gemische aus gleichen Maasstheilen Schwefelsäure und Wasser in einem Gasentbindungsapparate und Erwärmen auf 40 bis 50° C. sehr leicht das reinste Chlorigsäuregas bereiten.

Die chlorige Säure ist ein Gas von ziemlich dunkel grünlich gelber Farbe. Das specifische Gewicht wurde 2,646 gefunden, was schliessen lässt, dass 2 Vol. Chlorgas und 3 Vol. Sauerstoffgas sich zu 3 Vol. Chlorigsäure-Gas verdichtet haben (siehe oben Seite 413). Ihr Geruch ist dem der unterchlorigen Säure ähnlich und reizt die Kehle und die Lungen sehr. Sie entfärbt das Lackmuspapier und die Lösung des Indigos in Schwefelsäure. Bei + 57° C. wird sie unter schwacher Explosion zersetzt. Durch eine Frostmischung aus Eis und Kochsalz kann sie nicht flüssig gemacht werden. Vom Wasser wird sie etwas reichlicher als Chlorgas aufgenommen; 1 Vol. Wasser löst nämlich 5 bis 6 Vol. derselben auf. Die wässerige Auflösung hat einen ätzenden Geschmack und erzeugt nach einigen Augenblicken gelbe Flecken auf der Haut; sie ist grüngelb, wenn sie verdünnt, dunkel goldgelb, wenn sie gesättigt ist. Einige Blasen des Gases reichen hin, um 1 Litre Wasser zu färben.

Im gasförmigen Zustande detonirt die Säure beim Zusammentreffen mit den meisten Nichtmetallen und den diesen nahe stehenden Metallen, so mit Schwefel, Tellur, Phosphor und Arsen. Jod absorbirt sie und giebt ein Gemenge von Chloroxyd und Jodsäure. Brom ist ohne Einwirkung. Auch Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Silber, Zink und Eisen bleiben lange Zeit unverändert, wenn sie in Gestalt von Feilspähnen damit in Berührung gebracht werden. Quecksilber absorbirt indess das Gas, ohne Rückstand zu lassen. Die Oxyde, welche den Sauerstoff nicht sehr locker gebunden enthalten, absorbiren sie nur äusserst langsam. Silberoxyd zersetzt sie sogleich.

Auf die wässerige Lösung der Säure reagiren die Metalle energischer als auf Gas. Quecksilber giebt damit Oxychlorid, Kupfer ein Gemenge von Chlorsäure-Salz und Chlorür. Zink und Blei geben anfangs Chlorüre und Chlorigsäure-Salz, wenn aber die chlorige Säure im Ueberschusse ist, zersetzt sie, so wie sie sich in Chlorsäure verwandelt, das Chlorigsäure-Salz und man findet endlich nur noch Chlorsäure-Salz und Chlorür. Mit den Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Säure äusserst langsam zu Salzen (siehe unten). Auf die Salze der Oxyde, welche höherer Oxydation fähig sind, z. B. auf Manganoxydul-, Zinnoxydul-, Eisenoxydul-, Quecksilberoxydul-Salz, wirkt sie oxydirend. Wie sich schon aus der Bereitung ergiebt, oxydirt sie aber nicht die arsenige

Säure zu Arsensäure, wodurch sie sich von dem Chlor, der unterchlorigen Säure, der Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure unterscheidet; sie wirkt daher entfärbend auf Indigolösung, wenn auch arsenige Säure zugegeben worden ist.

Die chlorige Säure ist ausgezeichnet durch die Langsamkeit, mit welcher sie sich direct mit den löslichen Basen vereinigt. Setzt man nach und nach wässerige chlorige Säure zu Kalilauge, so dass das Kali im Ueberschusse bleibt, so ist eine ganze Stunde erforderlich zur wirklichen chemischen Vereinigung. Obgleich nämlich die Flüssigkeit sogleich farblos wird, so findet man bei näherer Untersuchung doch, dass sich nicht sogleich chlorigsaures Kali gebildet hat; denn es giebt z. B. salpetersaures Bleioxyd damit anfangs einen gelblich weissen Niederschlag, welcher bald braun wird, indem er sich in Superoxyd verwandelt, während die Lösung des chlorigsauren Kalis gelbe Flittern von chlorigsaurem Bleioxyd liefert. Wenn die Säure im Ueberschusse erhalten wird, oder wenn man mehrmals nach einander davon zu der Kalilösung giebt, bis die Flüssigkeit etwas gefärbt bleibt, so hat man dann chlorigsaures Kali in derselben. Auf gleiche Weise werden das Natron-, Baryt-, Strontian-Salz gebildet. Zur Darstellung des Baryt- und Strontian-Salzes lässt sich recht wohl die mittelst Weinsäure gewonnene chlorige Säure benutzen, da die Kohlensäure, mit welcher sie gemengt ist, durch den Baryt und Strontian abgeschieden wird. Die Kohlensäure-Salze der Alkalien und alkalischen Erden widerstehen der Einwirkung der chlorigen Säure.

Die Lösungen der Chlorigsäure-Salze hinterlassen, wenn sie langsam, auch im luftleeren Raume neben Schwefelsäure, abgedampft werden, ein Gemenge von Chlorid und Chlorsäure-Salz: 3 (KaO, ClO_3) geben z. B. $KaCl$ und 2 (KaO, ClO_5). Wenn man aber die Lösungen rasch über freiem Feuer zur völligen Trockenheit bringt oder bis zum Salzhäutchen verdampft und dann in den luftleeren Raum stellt, so ist die Zersetzung gering und man erhält das Chlorigsäure-Salz rein.

Das trockene chlorigsaure Kali und Natron und das Strontiansalz zerfliessen. Das trockene Kalisalz ändert sich bei 160° in chlorsaures Kali und Chlorkalium um; das Natronsalz wird auf gleiche Weise bei 250° C., das Barytsalz bei 235° C., das Strontiansalz bei 208° C. zersetzt.

Chlorigsaures Bleioxyd und Silberoxyd werden durch wechselseitige Zersetzung dargestellt. Giebt man zu einer Auflösung des Barytsalzes, welche am besten einen grossen Ueberschuss von chloriger Säure enthält, eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, unter Vermeidung eines Ueberschusses, so entsteht eine reichliche Ablagerung von schwefelgelben Flittern, welche chlorigsaures Bleioxyd sind. Das Salz wird bei 126° C. mit einer Art Explosion zerlegt. Durch Schwefelwasserstoff wird es im ersten Augenblicke schwarz, schneller aber wird es wieder weiss durch Umänderung des Schwefelbleies in schwefelsaures Bleioxyd. Dass es durch Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt

ist, zerlegt wird und Chlorigsäure-Gas ausgiebt, ist schon oben erwähnt worden (Seite 416). Bei der Darstellung des Silbersalzes muss die Lösung des Alkalisalzes einen Ueberschuss von Alkali enthalten, weil die freie chlorige Säure durch das Silbersalz in Chlorsäure verwandelt werden würde. Der Niederschlag, welchen man erhält, ist dann natürlich ein Gemenge von chlorigsaurem Silberoxyd und Silberoxyd; kocht man denselben mit Wasser, so löst sich das erste auf und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelben Flittern. Das Silbersalz explodirt bei 105°, mit Schwefelblumen gemengt, bewirkt es Entzündung des Schwefels, wie es auch das Bleisalz thut.

Die Chlorigsäure-Salze sind ziemlich schwierig von Gemengen aus Chlorsäure-Salzen und Chlorüren zu unterscheiden, welche unter dem Einflusse einer kräftigen Säure ein Gemenge von Chlor und Chlorochlorsäure geben, das der chlorigen Säure sehr gleicht. Schwefelsäure, welche mit dem 8 bis 10fachen Gewichte Wasser verdünnt ist, wirkt indess nicht auf das Gemenge von Chlorsäure-Salz und Chlorür, zersetzt aber stets das Chlorigsäure-Salz.

Die Unterchlorsäure und die Chlorochlorsäure unterscheiden sich von der chlorigen Säure dadurch, dass sie mit Basen Chlorsäure-Salz und Chlorür liefern. Wenn man die Säuren im Gaszustande hat, so unterscheiden sie sich durch die abweichende Zersetzbarkeit. Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure werden unter heftiger Explosion zersetzt und zerfallen dabei in Chlor und Sauerstoff; chlorige Säure wird unter geringer Erschütterung zerlegt und liefert dann Ueberchlorsäure. Auch der Geruch und die Farbe sind verschieden, und die chlorige Säure behält, wie schon bemerkt, ihr Entfärbungsvermögen auf Indigolösung bei Gegenwart von arseniger Säure, während Chlor, unterchlorige Säure, Unterchlorsäure, Chlorochlorsäure durch arsenige Säure ihr Bleichvermögen verlieren.

Das Aequivalent der chlorigen Säure kann durch die Analyse des Bleisalzes ermittelt werden. Man zerlegt eine gewogene Menge desselben durch Schwefelsäure und berechnet aus der Menge des schwefelsauren Bleioxyds die Menge des Bleioxyds. Der Versuch zeigt, dass das Salz in 100 enthält: Bleioxyd 65,23, chlorige Säure 34,77. Auf 1 Aeq. Bleioxyd (111,6) kommt hiernach 59,46 chlorige Säure, welche das Aequivalent sind. Das Gewichtsverhältniss des Chlors zum Sauerstoff, die Zusammensetzung der Säure, lässt sich aus dem Volumenverhältniss des Chlors und Sauerstoffs berechnen (Seite 416) oder auf die Weise finden, dass man ermittelt, wie viel Chlor in 100 Thln. chlorigsaurem Bleioxyd enthalten ist. Man mengt für diesen Zweck eine gewogene Menge des Salzes mit dem doppelten Gewichte kohlensauren Natrons und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, wo Chlornatrium entsteht, welches durch Wasser aufgelöst wird. Man übersättigt die Lösung mit Salpetersäure, um den vorhandenen Ueberschuss an kohlensaurem Natron zu zersetzen, und fällt dann das Chlor mit Silberlösung als Chlorsilber, aus welchem

die Menge des Chlors berechnet wird. Der Versuch ergiebt, dass 100 chlorigsaures Bleioxyd 20,72 Chlor enthalten. Die 34,77 chlorige Säure in 100 des Salzes (siehe oben) bestehen daher aus 20,72 Chlor und 14,05 Sauerstoff, und in 1 Aeq. der Säure (59,46) sind also 35,4 Chlor und 24 Sauerstoff enthalten, was 1 Aeq. des ersteren und 3 Aeq. des letzteren beträgt.

Unterchlorsäure.

Syn.: Chlorsaure chlorige Säure (Berzelius), Chloroxyd (Davy). — Formel: ClO_4 oder Cl_2O_4 oder ClO_3, ClO_5. In 100: Chlor 52,5, Sauerstoff 47,5.

Diese Oxydationsstufe des Chlors, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie unter der heftigsten Explosion zersetzt wird und deshalb gefährlich zu bereiten und zu handhaben, bildet sich neben Ueberchlorsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali (Seite 410).

Schon Chenevix bemerkte das Auftreten eines gelben Gases und einer gelben Flüssigkeit bei der Destillation von chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure, da aber der Versuch stets mit einer Explosion endete, welche den Apparat zertrümmerte, so konnte er weder Gas noch Flüssigkeit weiter untersuchen. Später beschäftigten sich fast gleichzeitig H. Davy und Graf Stadion mit Versuchen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali, und da es ihnen gelang, das gasförmige Zersetzungsproduct dieser Einwirkung so zu erhalten, dass sich dessen Eigenschaften ermitteln liessen, so werden sie als die Entdecker desselben genannt. Stadion fand dafür aus seinen Versuchen die Formel: ClO_3, hielt es für gebildet aus 2 Vol. Chlorgas und 3 Vol. Sauerstoff und nannte es deshalb dreifach oxygenirtes Chlor. Davy's Versuche ergaben als Producte seiner Zersetzung 2 Vol. Chlorgas auf 4 Vol. Sauerstoffgas, was zu der Formel: ClO_4 führt. Er nannte es Chloroxyd. Spätere Versuche von Gay-Lussac und Soubeiran haben diese letztere Zusammensetzung bestätigt und eben so die neuesten Versuche von Millon, dem es gelang, unsere fragliche Verbindung im vollkommen reinen Zustande zu erhalten und die Ursache nachzuweisen, weshalb Stadion abweichende Resultate erhalten hat.

Da die Formel ClO_4 der Formel NO_4 entspricht, so muss die Verbindung, welche der ersteren zukommt, Unterchlorsäure genannt werden, wenn die der letzteren zugehörige Verbindung Untersalpetersäure genannt wird. Aber derselbe Grund, welcher Berzelius und andere Chemiker veranlasst, NO_4 nicht für eine besondere Säure des Stickstoffs gelten zu lassen, sondern für eine Verbindung zweier anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs zu nehmen, nämlich für salpetersaure salpetrige Säure NO_3, NO_5, bestimmt diese auch, die Verbindung ClO_4 nicht für eine besondere Säure des Chlors gelten zu lassen, sondern für die Verbindung: ClO_3,

ClO_5, für chlorsaure chlorige Säure zu nehmen. So wenig nämlich NO_4 die Fähigkeit besitzt, unzersetzt direct mit Basen Salze zu bilden, so wenig ist auch diese Fähigkeit an ClO_4 wahrzunehmen. NO_4 giebt mit Basen ein Gemenge von Salpetrigsäure-Salz und Salpetersäure-Salz (Seite 190) und eben so giebt ClO_4 ein Gemenge von Chlorigsäure-Salz und Chlorsäure-Salz, wie es die neuesten Untersuchungen von Millon unbezweifelt dargethan haben. In Rücksicht auf das, was a. a. O. über NO_4 gesagt worden ist, und der Consequenz wegen, mag ClO_4 unter dem Namen Unterchlorsäure gehen, obgleich, wie schon oben bemerkt, die Auffindung der Chlorochlorsäure und Chlorüberchlorsäure ein grosses Gewicht zu Gunsten von Berzelius' Ansicht in die Wagschale legt. Es ist an der Zeit, dass man sich gewöhne, die Eintheilung der Verbindungen in Säuren, Basen, Salze u. s. w. minder streng zu nehmen, als es die jetzige Nomenclatur verlangt.

Zur Darstellung des Unterchlorsäuregases mengte Davy 2 bis 3 Grm. chlorsaures Kali — grössere Mengen dürfen der grösseren Gefahr wegen nicht genommen werden — mit einer geringen Menge Schwefelsäure, so dass eine feste orangefarbene Masse entstand, und diese erwärmte er höchst gelinde in einer Retorte durch ein Wasserbad oder durch ein Weingeistbad. Gay-Lussac empfahl, die Schwefelsäure mit dem gleichen Gewichte Wasser zu verdünnen, und rieth an, anstatt einer Retorte eine unten zugeschmolzene Glasröhre zu nehmen.

Stadion wandte das chlorsaure Kali im geschmolzenen Zustande an. Er übergoss das geschmolzene Salz in grossen Stücken — um die Berührungspunkte zu vermindern — mit $3^1/_2$ bis 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte, legte diese in Wasser und zwar nur so weit, als das Gemisch den Boden bedeckte und erwärmte sehr gelinde.

Das Gas wurde über Quecksilber aufgefangen.

Millon hat gezeigt, dass nach dem Verfahren von Stadion ausser Chlor und Sauerstoff zwei verschiedene Oxydationsstufen des Chlors auftreten, dass bei Gay-Lussac's Verfahren zwar ein minder complicirtes Zersetzungsproduct erhalten wird, dass aber dem Hauptproducte, der Unterchlorsäure, doch Chlor und Sauerstoff sich beigemengt finden, und dass überdem das Gas bei einer Temperatur entweicht, welche der ganz nahe kommt, bei welcher es unter der heftigsten Explosion zersetzt wird. Das Vorkommen von Feuchtigkeit und Chlorkalium im chlorsauren Kali vermehrt, nach ihm, die Heftigkeit der Einwirkung beträchtlich in diesem Falle.

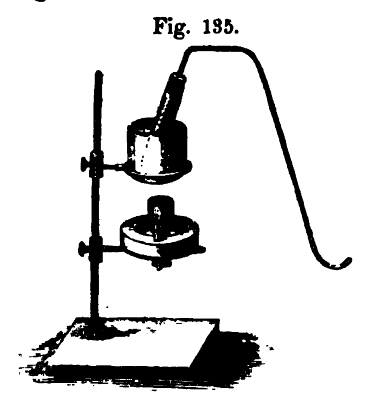
Um ein reines Product zu erhalten, ist es nach Millon erforderlich, die Schwefelsäure bei sehr erniedrigter Temperatur auf das chlorsaure Kali wirken zu lassen. Stellt man die Säure, in einem Platintiegel, in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, so kann man die Operation mit 30 bis 40 Grm. des chlorsauren Kalis, so wie es im Handel vorkommt, d. h. feucht und mit Chlorkalium verunreinigt, vornehmen. Das Salz wird fein zerrieben und nach und nach in die erkältete Säure eingetragen.

Nach jedem Zusatz rührt man mit einem Glasstabe um. Wenn das Gemenge eine etwas dicke ölige Consistenz angenommen hat, so giesst man es mittelst eines Trichters in einen kleinen Kolben oder einen Ballon, welcher nur bis zum dritten Theile angefüllt werden darf. Es ist sorgfältig zu vermeiden, den Hals des Kolbens da, wo nachher der Kork eingesetzt werden soll, mit dem Gemenge zu benetzen, weil dadurch eine Explosion entstehen könnte. Von Wichtigkeit ist es, der öligen Consistenz so nahe wie möglich zu kommen, was geschehen wird, wenn man auf 100 Grm. Säure 15 bis 20 Grm. chlorsaures Kali nimmt. Eine grössere Menge von Schwefelsäure würde unnützerweise fast die ganze Chlorsäure in Chlor und Sauerstoff zerlegen, eine grössere Menge von chlorsaurem Kali würde einige Zeit nach dem Eingiessen des Gemenges eine Explosion erzeugen, die den Apparat zerschmettert.

Das in den Kolben gebrachte Gemenge besitzt eine sehr dunkelbraunrothe Farbe, stösst an der Luft weissliche Nebel aus, riecht durchdringend und unerträglich. Man stellt den Kolben in ein Wasserbad, erwärmt dies zuerst nur durch eine einzige Kohle auf + 20° C. und erhöht erst später die Temperatur auf 30 bis 40°.

Anstatt in einen Kolben kann das Gemenge auch in eine Glasröhre gebracht und diese im Wasserbade erwärmt werden, wie es Fig. 135 zeigt.

Fig. 135.



Nach Jacquelain stellt man sich ohne Gefahr und ohne dass besondere Aufmerksamkeit nöthig ist, Unterchlorsäuregas dar, indem man in einen Kolben mit geradem und langem Halse 80 Grm. reines chlorsaures Kali bringt und ein Gemisch aus gleichen Volumen reiner Schwefelsäure und Wasser darauf giesst, so dass es bis zur Hälfte des Halses steht. Man erwärmt im Wasserbade bei 70° C. Das Gas kann durch Chlorcalciumröhren geleitet werden; man erhält 30 bis 40 Litre (Ann. de Chim. Bd. 30, S. 339).

Das Unterchlorsäuregas wird in kleinen Flaschen aufgefangen, aus denen es wegen seines grossen specifischen Gewichtes die Luft austreibt. Quecksilber wirkt ziemlich schnell auf dasselbe, vielleicht wegen des Gehalts an Chlorgas, von welchem es so wie vom Sauerstoffgas, nicht völlig frei ist. Durch Einleiten in Wasser erhält man die flüssige wässerige Säure, aber stets chlorhaltig.

Das einzige Mittel, reine Unterchlorsäure sowohl im Gaszustande als auch in Auflösung zu erhalten, besteht darin, das Gas zu condensiren, was sehr einfach dadurch geschieht, dass man es in kleine, an dem einen Ende verschlossene und gut erkältete Röhren treten lässt. Man muss

diese Röhren häufig wechseln, damit nicht eine zu grosse Menge der flüssigen Säure sich ansammele, denn die Detonationen derselben sind eben so fürchterlich, wie die des Chlorstickstoffs. Es ist immer gut, den Apparat mit einem Tuche zu bedecken, um das Umhergeschleudertwerden des Glases zu verhüten, im Falle ein Theil des Apparates zertrümmert werden sollte.

Die flüssige Unterchlorsäure besitzt die rothe Farbe des Chlorschwefels. Sie siedet bei + 20° C. Ihr Gas ist ziemlich dunkel stahlgrün, riecht erstickend, der salpetrigen Säure etwas ähnlich, bei grosser Verdünnung etwas aromatisch; es explodirt zwischen + 60 bis 63° C. Dadurch, dass ein Glasröhrchen, welches einen Tropfen der Säure enthielt, heftig auf die Erde geworfen wurde, konnte keine Explosion herbeigeführt werden, aber rasche Verdampfung, so wie die Gegenwart organischer Substanzen schienen Millon in einigen Fällen geeignet, die heftige Zersetzung zu veranlassen.

Im Dunkeln bleibt das Gas unverändert, im Sonnenlichte trennt es sich allmälig in seine Bestandtheile. 2 Vol. desselben liefern 1 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Sauerstoffgas. Auf oxydirbare Körper wirkt es höchst energisch, Schwefel, Phosphor entzünden sich unter Detonation. Quecksilber absorbirt es allmälig.

Die Wirkung auf Phosphor lässt sich ohne Gefahr auf folgende Weise zeigen. Man schüttet eine Drachme oder zwei Drachmen krystallisirtes chlorsaures Kali in ein tiefes Glas, das mit Wasser angefüllt ist. Das Salz sinkt zu Boden, ohne dass eine bedeutende Menge davon aufgelöst wird. Man lässt nun concentrirte Schwefelsäure aus einer Trichterröhre oder Pipette mit sehr enger Ausflussöffnung in einem dünnen Strahle zu dem Salze fliessen (Fig. 136), wodurch unter leichten Erschütterungen das gelbe Gas entwickelt wird, welches sich sogleich in dem Wasser auflöst und dasselbe gelb färbt. Wenn man nun, während des Processes ein kleines Stück Phosphor in das Glas wirft, so wird es durch jede Gasblase entzündet, und es zeigt sich unter dem Wasser eine glänzende Verbrennung, welche ein schönes und gefahrloses Experiment abgiebt.

Fig. 136.



Vermischt man einige Gran zerriebenes chlorsaures Kali mit gepulvertem Zucker auf einem Papiere, mittelst der Finger (denn das Gemisch in einem Mörser zu reiben, wäre wegen leicht erfolgender Explosion gefährlich), und lässt man dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen, so erfolgt augenblickliche Verbrennung, indem das entwickelte Unterchlorsäuregas den Zucker entzündet (Seite 409). Auf dieselbe Weise wirkte die Schwefelsäure bei dem Entzünden der früher üblichen Zündhölzer, an denen sich ein Gemisch von chlorsaurem Kali, Schwefel und Zucker befand (Seite 410).

Wasser von + 40° C. löst nach Millon das 20fache Volumen des

Gases auf; bei niederer Temperatur erstarrt das Wasser. Giesst man eiskaltes Wasser auf flüssige Säure, so bildet sich ein gelbes Hydrat, welches nicht geschmolzen werden kann, ohne dass eine beträchtliche Menge von Gas weggeht. Da man die Unterchlorsäure immer mit der Untersalpetersäure zu vergleichen pflegt, wird daran zu erinnern sein, dass die letztere Säure durch Wasser, gerade so wie beim Zusammentreffen mit anderen Basen, in salpetrige Säure und Salpetersäure zerlegt wird.

Die flüssige Säure wird durch ein Stück Aetzkali zum Detoniren gebracht, in Folge der Wärmeentwickelung bei der Reaction. Die Auflösung, so wie das Hydrat werden von einer verdünnten Kalilösung eben so langsam angegriffen, wie die chlorige Säure (Seite 417). Sind beide Lösungen concentrirt, so kann durch Temperaturerhöhung Explosion stattfinden. Auch bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung ergab sich als Resultat der Einwirkung von Kalilösung auf die Säurelösung ein Gemenge von gleichen Aequivalenten chlorigsaurem Kali und chlorsaurem Kali ($2 KaO$ und $2 ClO_4$ geben KaO, ClO_3 und KaO, ClO_5), so dass also Salze der Unterchlorsäure nicht existiren. Die Unterchlorsäure-Salze, welche Martens durch Vereinigung der Unterchlorsäure mit den Alkalien erhalten haben wollte, und welche er für das Bleichende der Bleichsalze hielt, sind hiernach Gemenge der beiden eben erwähnten Salze. Die Eigenschaft der chlorigen Säure, mit Bleioxyd ein schwerlösliches Salz zu geben, gestattet leicht die Trennung und quantitative Bestimmung der beiden Säuren dieses Gemenges.

Es ist oben gesagt worden, dass Graf Stadion für das gasförmige Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali die Formel: ClO_3 fand. Millon hat die Ursache dieses Irrthums aufzudecken gesucht. Wenn man Unterchlorsäuregas in concentrirte Schwefelsäure leitet, welche auf — 18° erkaltet ist, so löst sie das 20fache Volumen auf, wobei sie sich gelb färbt. Sobald aber die so gesättigte Schwefelsäure aus dem Frostgemische genommen wird, ändert sich sofort die gelbe Farbe in die rothe um und es entwickelt sich bei einer Temperatur von + 10° bis 15° C. ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff in dem Verhältnisse von 2 Vol. Chlor auf 3 Vol. Sauerstoff, neben unzersetztem Unterchlorsäuregas und Chlorigsäuregas. Untersucht man die Schwefelsäure, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, so findet man, dass sie Ueberchlorsäure enthält. Nun verwirklicht sich bei dem Verfahren des Grafen Stadion dieses Zusammentreffen von Unterchlorsäure mit Schwefelsäure im Ueberschusse.

Die Zusammensetzung der Unterchlorsäure ergiebt sich aus der Zersetzung, welche sie durch Basen erleidet, sie kann übrigens, nach Regnault, auch auf dieselbe Weise, wie die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure ermittelt werden (Seite 405). Man erhält ein Gemenge aus 1 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Sauerstoffgas. Auf 1 Aeq.-Vol. Chlorgas (2 Vol.) kommen also 4 Vol. (4 Aeq.-Vol.) Sauerstoffgas.

Chlorochlorsäure (Millon).

Zweifach chlorsaure chlorige Säure (Berzelius). — Formel: Cl_3O_{13} oder ClO_3, 2 ClO_5. — In 100: Chlor 50,57, Sauerstoff 49,43.

Durch Uebergiessen von chlorsaurem Kali mit dem doppelten Gewichte Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war, in einer Retorte und höchst gelindes Erwärmen derselben im Wasserbade erhielt H. Davy ein Gas, dessen Farbe ungleich lebhafter als die des Chlors war, sich mehr ins Gelbe neigte, und das er deshalb Euchlorine (von εv und χλωρος) nannte. Den Geruch desselben beschreibt er als dem des gebrannten Zuckers ähnlich, und er giebt an, dass es schon bei geringer Temperaturerhöhung, oft durch die Wärme der Hand, mit Heftigkeit detonire und in seine Bestandtheile, Chlor und Sauerstoff, zerfalle, und dass Phosphor, brennender Schwefel und eine brennende Kerze es ebenfalls augenblicklich zersetzen. Beigemengtes Chlor lasse sich durch Quecksilber entfernen, welches auf das Euchlorin nicht wirke, und Wasser absorbire das 8 bis 10fache Volumen desselben. 50 Vol. über Quecksilber zerlegt gaben 60 Vol. eines Gemenges aus 40 Vol. Chlorgas und 20 Vol. Sauerstoffgas. Abgesehen von dem auffallenden Condensationsverhältnisse 6 : 5 entspricht dies Verhältniss der Zersetzungsproducte der Formel: ClO oder $^{v}Cl_2O$, also der Formel für die unterchlorige Säure. Gay-Lussac und Soubeiran haben dies Verhältniss bestätigt.

Davy bemerkte später, dass beim Zusammentreffen des Euchloringases mit Wasser stets Chlor unabsorbirt zurückblieb und dass die entstandene Lösung im Allgemeinen einer Lösung seines Chloroxyds (der Unterchlorsäure) glich. Dies Verhalten liess das Euchlorin als ein Gemenge von Chlor und Chloroxyd (ClO_4, Davy) erscheinen. Als Soubeiran Wasser mit Euchloringas sättigte, beobachtete er ebenfalls, dass Chlorgas zurückblieb, und als er aus der Lösung das aufgenommene Gas austrieb, lieferte dasselbe bei der Zersetzung ohngefähr gleiche Volumina Chlorgas und Sauerstoffgas, was auch ihn zu der Ansicht führte, es sei das Euchloringas ein Gemenge von Chlorgas und Chloroxydgas, aus welchem Wasser vorzugsweise das letztere aufnehme. Vollkommen bestätigt schien ihm diese Ansicht dadurch, dass Quecksilberchlorür, mit der Lösung des Gases geschüttelt, sich in Chlorid umwandele und dass das Gas, welches hierauf aus der Lösung erhalten wurde, sich als reines Chloroxydgas ergab.

So wurde das Euchlorin Davy's fast allgemein für ein Gemenge von Chlorgas und Chloroxyd (Unterchlorsäure) gehalten, bis Millon in neuester Zeit darthat, dass nicht Unterchlorsäure, sondern eine neue Verbindung des Chlors mit Sauerstoff, die Chlorochlorsäure, in derselben enthalten sei. Als Millon mit einem Kölbchen, welcher ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure enthielt, eine Reihe Uförmiger Röh-

ren in Verbindung setzte, die durch Kältemischungen ungleich erkältet wurden, so sammelte sich in der ersten Röhre, deren Temperatur 0° C. war, Chlorwasserstoffsäure, in der zweiten und dritten, deren Temperatur — 18° C. war, eine rothe Flüssigkeit, die im Aeussern ganz der Unterchlorsäure glich, und Chlorgas entwich am Ende des Apparats. Diese rothe Flüssigkeit verhielt sich im Allgemeinen wie die Unterchlorsäure. Alkalilösungen wirkten eben so langsam auf dieselbe, wie auf Unterchlorsäure, und als Resultat der Einwirkung ergab sich ein Gemenge von chlorigsaurem Kali und chlorsaurem Kali. Aber das Verhältniss, in welchem beide Salze auftraten, war verschieden, denn während die Untersalpetersäure gleiche Aequivalente von beiden lieferte, gab die fragliche Flüssigkeit 2 Aeq. chlorsaures Kali auf 1 Aeq. chlorigsaures Kali, was zu der mitgetheilten Formel führt ($Cl_3O_{13} = 2\,ClO_5$ und ClO_3), und Berzelius veranlasste, sie zweifach chlorsaure chlorige Säure zu nennen. Millon gab ihr den Namen Chlorochlorsäure. Ihr Siedepunkt liegt etwas höher als der der Unterchlorsäure, nämlich bei + 32° und die Detonation derselben erfolgt erst bei + 70°. Das Maass-Verhältniss von 6 : 13, in welchem die Zersetzungsproducte, Chlorgas und Sauerstoffgas, auftreten, nähert sich dem von 6 : 12, welches der Unterchlorsäure zugehört, so sehr, dass die frühere Verwechselung der Chlorochlorsäure mit der Unterchlorsäure sehr verzeihlich erscheint.

Bemerkenswerth bleibt immer der Umstand, dass in dem Davy'schen Euchloringase die Bestandtheile stets in derselben Menge sich finden, und auffallend erscheint die von Davy beobachtete Zersetzbarkeit bei so wenig erhöhter Temperatur. Berzelius hebt hervor, dass die Zusammensetzung des Gases, welches Soubeiran aus der wässerigen Lösung des Euchloringases erhielt, gleich sei der Zusammensetzung der noch fehlenden Oxydationsstufe des Chlors: ClO_2 oder Cl_2O_2.

Chlorüberchlorsäure (Millon); Zweifach überchlorsaure chlorige Säure (Berzelius). — Formel: Cl_3O_{17} oder ClO_3, $2\,ClO_7$. — In 100: Chlor 43,89, Sauerstoff 56,11.

Von Millon entdeckt. Chlorige Säure, Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure ändern sich, in wässeriger Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, in einigen Stunden in Chlorsäure um, unter Entwickelung einer geringen Menge von Chlor und Sauerstoff (siehe früher). Werden aber die trockenen Gase dieser Säuren in einer Flasche der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so entsteht Ueberchlorsäure, die sich in Krystallen ablagert, und Chlor und Sauerstoff werden zugleich frei. Am leichtesten ist diese Zersetzung an der chlorigen Säure zu bemerken, welche sich ohne Gefahr mit grosser Bequemlichkeit darstellen lässt. Modificirt man den Versuch, indem man die Flasche mit dem trocknen Chlorigsäuregase in eine umgestürzte, mit Wasser gefüllte Glocke bringt, welche man unausgesetzt so kühl erhält, dass die Temperatur des Wassers + 20° C. nicht übersteigt, so resultirt, statt der Ueberchlorsäure, eine Flüssigkeit

von röthlich brauner Farbe, welche an den Wänden der Flasche herabrinnt und sich im untern Theile ansammelt. Diese Flüssigkeit ist die Chlorüberchlorsäure. Sie detonirt beim Erhitzen nicht, wird aber zersetzt. In feuchter Luft erzeugt sie so reichliche Dämpfe, dass einige Tropfen hinreichen, um einen eben benetzten Saal mit Dämpfen anzufüllen. Die transitorische Entstehung dieser Verbindung ist auch die Ursache, dass die wässerigen Lösungen der Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure, wenn sie in einen Ballon gegossen werden, dessen Wände mit Wasser benetzt sind, dichte weisse Nebel bilden. Sie ist sehr wenig beständig, selbst im Dunkeln ändert sie sich in einigen Tagen in Ueberchlorsäure um. Mit Kalilösung zusammengebracht liefert sie 1 Aeq. chlorigsaures Kali auf 2 Aeq. überchlorsaures Kali (Cl_3O_{17} giebt ClO_3 und $2\,ClO_7$), daher der Name zweifach überchlorsaure chlorige Säure, welchen ihr Berzelius giebt. Die Löslichkeit des chlorigsauren Kalis in Weingeist und die Unlöslichkeit des überchlorsauren Salzes in diesem Lösungsmittel giebt eine bequeme Methode zur Bestimmung des Verhältnisses, in welchem die beiden Salze auftreten.

Chlorstickstoff.

Formel: NCl_3. — In 100: Stickstoff 11,6, Chlor 88,4.

Diese von Dulong im Jahre 1812 entdeckte und anfangs nach ihm Dulong's explosives Oel genannte Verbindung gehört zu den furchtbarsten explosiven Körpern und muss deshalb mit der äussersten Vorsicht dargestellt und behandelt werden.

Im Allgemeinen bildet sich Chlorstickstoff, wenn Chlor auf die Lösung eines Ammoniaksalzes der stärkeren Säuren, z. B. auf Salmiaklösung, wirkt; es entsteht gleichzeitig Salzsäure.

$$H_4NCl \text{ und } 6\,Cl \text{ geben: } 4\,HCl \text{ und } NCl_3.$$

Die Bildung erfolgt am raschesten bei einer Temperatur von ohngefähr 30° C.

Zur Darstellung des Chlorstickstoffs kann auf folgende Weise operirt werden. Man löst eine Unze, von brenzlichem Oele vollkommen freien Salmiaks in einer kleinen Menge siedenden Wasser auf, filtrirt die Lösung und verdünnt sie mit destillirtem Wasser bis zu 3 Pfd. In diese, auf 32° C. erwärmte und in eine Schale gegossene Lösung wird eine Zweipfund-Flasche, welche mit Chlorgas gefüllt ist, umgekehrt hineingestellt, indem man den Hals der Flasche durch den Ring eines Statifs steckt; unter die Oeffnung der Flasche wird ein kleines Schälchen von Blei gestellt. Das Chlorgas wird absorbirt und auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche in der Flasche aufsteigt, verdichtet sich eine ölige Flüssigkeit, die in grossen Tropfen zu Boden sinkt und sich in dem Schälchen ansammelt. Diese Flüssigkeit ist der Chlorstickstoff. Während des ganzen Processes darf man sich der Flasche nur, das Gesicht mit einer Drahtmaske und die Hände mit dicken wollenen Handschuhen bedeckt, nähern. Bewegen der

Flasche, um die auf der Oberfläche angesammelten Tropfen zum Herabfallen zu bringen, ist eine der gewöhnlichsten Veranlassungen zur Explosion. Das kleine Schälchen mit dem Chlorstickstoff kann unter der Flasche weggenommen werden, ohne an diese zu stossen und dann kann eine Explosion keine Gefahr bringen, weil sie nicht in Berührung mit Glas stattfindet.

Es kommt bei chemischen Arbeiten nicht selten vor, dass Chlor in eine Flüssigkeit zu leiten ist, welche ein Ammoniaksalz enthält; man muss dabei nie ausser Acht lassen, dass die Möglichkeit der Bildung unseres höchst gefährlichen Körpers stattfindet. So beobachtete Bechstein mehremal eine ausserordentlich starke Explosion bei dem Einleiten von Chlorgas in eine concentrirte Lösung von ammoniakhaltigem Zinnsalze, wahrscheinlich als Folge der Bildung von Chlorstickstoff.

Nach Balard kann man Chlorstickstoff dadurch erhalten, dass man Stücken von schwefelsaurem Ammoniak in eine starke Auflösung von unterchlorige Säure hängt.

Wird Salmiak durch eine galvanische Batterie mit Platinelectroden zersetzt, so bedeckt sich die Platte, welche als positiver Pol dient, mit Tröpfchen von Chlorstickstoff, die explodiren, sobald man die Pole mit einander in Berührung bringt (Kolbe und Böttger, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 236).

Der Chlorstickstoff ist eine ölige flüchtige Flüssigkeit, von dunkelgelber Farbe und von 1,653 specif. Gew., deren Dunst, wie Chlorgas reizend riecht und die Augen angreift. Man kann ihn bei 70° C. destilliren, bei 93° C. schäumt er heftig auf und zwischen 96 und 100° explodirt er mit dem heftigsten Knalle, zerschmettert Glas und Gusseisen, aber bewirkt in einer bleiernen Schale gewöhnlich nur eine Ausbiegung derselben. Er zerfällt dabei in Chlorgas und Stickstoffgas, und die plötzliche Entstehung derselben unter Wärme- und Lichtentwickelung ist die Ursache der Heftigkeit der Explosion.

Höchst bemerkenswerth ist, dass der Chlorstickstoff durch sehr verschiedene Stoffe zum Explodiren gebracht wird, während andere ganz ähnliche Stoffe ohne allen Einfluss auf denselben sind. Schwefelkohlenstoff löst ihn auf, verdünnte Lösungen der Alkalien, Schwefel, Kohle, Schwefelwasserstoff, die meisten Metalle, Schwefelmetalle, Säuren, Salze, von den organischen Körpern: Weingeist, Aether, Kampher, Zucker, Gummi, Stärkemehl, Harz, Wachs, Wallrath, Fett bewirken keine Explosion, hingegen explodirt er mit Phosphor äusserst heftig, ferner mit allen Verbindungen, welche Phosphor im nicht oxydirten Zustande enthalten, mit concentrirten Alkalilösungen, mit Palmöl, Fischthran, Baumöl, Leinöl, Terpenthinöl, Kautschuck.

Bei dem Experimentiren mit demselben muss man den Apparat mit einem Drahtschirme umgeben und sich selbst durch eine Maske schützen; Dulong sowohl als auch Davy wurden durch denselben bedeutend verwundet. Um die Explodirbarkeit desselben zu zeigen, lässt man entweder

einen Tropfen davon von Fliesspapier aufsaugen, und bringt dies dann schnell in eine Kerzenflamme oder man berührt einen Tropfen desselben in einer Tasse unter Wasser mit einem langen Stabe, dessen Spitze in Baumöl oder Terpenthinöl getaucht ist.

Unter Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff allmälig, eben so meistens unter den Flüssigkeiten, in denen er entstanden. Hat daher zufälligerweise die Bildung desselben statt gefunden, so verschliesst man am besten das Zimmer, worin sich der Apparat oder das Gefäss befindet, in denen er entstanden, und lässt dieselben einige Tage in Ruhe.

Concentrirte Salzsäure giebt mit dem Chlorstickstoff Salmiak, unter Freiwerden von Chlor, wovon $^1/_3$ vom Chlorstickstoff, $^2/_3$ von dem Chlorwasserstoff herrühren (Davy; NCl_3 und $4HCl$ können geben: H_4NCl und $6Cl$). Mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit giebt er Salmiak und Stickstoff wird frei (NCl_3 und $4H_3N$ können geben: $3H_4NCl$ und $2N$). Arsenige Säure zersetzt den Chlorstickstoff in Salzsäure, Ammoniak, und macht Stickstoff frei, auch Schwefelwasserstoff giebt damit ausser Salzsäure und Ammoniak freien Stickstoff. Quecksilber zerlegt ihn allmälig, es entsteht Quecksilberchlorid und der Stickstoff wird frei.

Die Eigenschaften des Chlorstickstoffs machen eine genaue Analyse desselben äusserst schwierig, fast unmöglich. Bineau analysirte ihn neuerlichst, indem er ihn durch Quecksilber zersetzte und die Menge des Stickstoffs und des Chlors bestimmte. Er bestätigt die schon früher angenommene, oben angegebene Zusammensetzung: NCl_3 und meint, dass er als Ammoniak erscheine, in welchem der Wasserstoff durch Chlor vertreten sei (Journal für praktische Chemie, Bd. 37, S. 116). Millon hatte die Vermuthung ausgesprochen, dass Wasserstoff darin enthalten sei, dass er möglicherweise eine Verbindung von Amid mit Chlor, ein Amidchlorür (H_2NCl) sei. (Berzelius, Jahresbericht 19, S. 210 und 21, S. 59.)

Chlorschwefel. Chlor und Schwefel vereinigen sich mit grosser Leichtigkeit direct beim Zusammentreffen. Es lassen sich auf diese Weise drei Verbindungen der beiden Elemente darstellen, nämlich das Schwefelchlorür oder der Halbchlorschwefel: S_2Cl, das Schwefelchlorid oder der Einfach-Chlorschwefel: SCl, und ein Sesquichlorür: S_4Cl_3, das indess wahrscheinlich als eine Verbindung der beiden ersteren anzusehen ist, als S_2Cl, $2SCl$. Ein der schwefligen Säure proportionales Superchlorür: SCl_2 kann in Verbindung mit einigen Chlormetallen erhalten werden und ein der Schwefelsäure entsprechendes Superchlorid: SCl_3 lässt sich in einigen Verbindungen annehmen, die unten besprochen werden sollen. Man erkennt, dass hiernach die Verbindungen des Schwefels mit Chlor den Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff an die Seite gestellt werden; Millon meint aber, dass in denselben der Schwefel der negative Bestandtheil sei, dass das Chlor als ein Vertreter von Wasserstoff erscheine. Dem Wasser: HO und dem Schwefelwasserstoff: HS entspreche der Chlorschwefel: ClS, dem Wasserstoffsuperoxyd und Wasser-

stoffsupersulfid der Chlorschwefel: $Cl S_2$. Von den nicht frei darstellbaren Verbindungen $S Cl_2$ und $S Cl_3$ redet er nicht.

Schwefelchlorür.

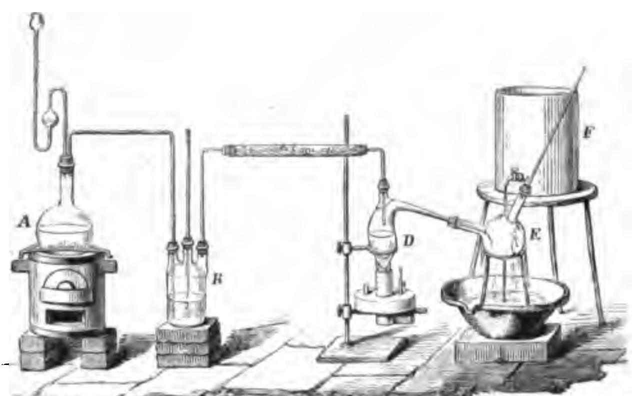
Halb-Chlorschwefel. — Formel: $S_2 Cl$. — In 100: Schwefel 47,4, Chlor 52,6.

Schwefel und Chlor verbinden sich direct sehr leicht zu dieser Verbindung. Die Wirkung, welche Chlor auf Schwefel ausübt, ist zuerst von Hagemann beobachtet worden, zu einer Zeit, wo man über die Natur des Chlors in Ungewissheit war. Thomson und Berthollet, welche sich später mit den Producten der Wirkung beschäftigten, nannten es, der Erstere: salzsaures Schwefeloxyd oder schwefelhaltige Salzsäure, der Letztere: *acide muriatique-oxy-sulphuré*, woraus sich die Ansicht ergiebt, welche sie über die Zusammensetzung desselben hegten. In neuerer Zeit ist das Schwefelchlorür vorzüglich von H. Rose, Dumas und Marchand untersucht worden.

Zur Darstellung desselben bringt man gewaschene Schwefelblumen in ein passendes Gefäss, einen Kolben oder eine tubulirte Retorte, und leitet getrocknetes Chlorgas in dasselbe. Das Gas wird sehr begierig absorbirt und man muss für Abkühlung Sorge tragen, wenn die Wärmeentwickelung zu bedeutend werden sollte. Es entsteht eine rothgelbe schwere Flüssigkeit, welche eine Auflösung von Schwefel in Schwefelchlorür darstellt. Man destillirt sie zur Entfernung des aufgelösten Schwefels so oft, mit Zurücklassung eines Antheils, bis der Siedepunkt derselben constant 139° C. ist.

Fig. 137 zeigt einen Apparat, wie er zur Bereitung der Verbindung zusammengestellt werden kann. *A* der Kolben mit den Materialien zur Entwickelung von Chlor, *B* eine Waschflasche, in welche man zweck-

Fig. 137.



mässig nicht Wasser, sondern concentrirte Schwefelsäure giebt, um das Chlorgas vorläufig zu trocknen. Die vollständige Austrocknung wird in der Chlorcalciumröhre bewerkstelligt, die sich zwischen der Waschflasche und der tubulirten Retorte *D* befindet, in welcher das getrocknete Gas zu dem Schwefel tritt. *E* ist die Vorlage, in welche das entstandene Product destillirt wird; *F* das Gefäss mit dem Kühlwasser.

Das Schwefelchlorür ist eine rothgelbe, ölige Flüssigkeit von 1,686 specif. Gew. Es raucht stark an der Luft und riecht unangenehm erstickend. Man vergleicht den Geruch mit dem Geruche von Seepflanzen. Der Dunst reizt die Augen zu Thränen. Es schmeckt sauer, heiss und bitter. Bei 139° C. siedet es und lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, destilliren. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde von Marchand 4,77 gefunden, wonach $^1/_3$ Vol. (1 Aeq.-Vol.) Schwefeldampf und 1 Vol. ($^1/_2$ Aeq.-Vol.) Chlorgas 2 Volumina Schwefelchlorürdampf bilden. Das berechnete specifische Gewicht ist dann: $2{,}21 + 2{,}45 = 4{,}66$.

Im Wasser sinkt das Schwefelchlorür wie Oeltropfen zu Boden, allmälig aber entstehen daraus Chlorwasserstoffsäure, Schwefel und unterschweflige Säure, welche letztere indess bekanntlich in schweflige Säure und Schwefel zerfällt ($2\,S_2Cl$ u. $2\,HO = 2\,HCl$ u. S_2O_2 u. $2\,S$). Schwefelwasserstoff zersetzt es, es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und Schwefel wird ausgeschieden. Mit Schwefelkohlenstoff lässt es sich mengen. Alkohol und Aether lösen es, jedoch nicht ohne dass Zersetzung stattfindet. Phosphor entzieht ihm das Chlor, wenn es damit in einer Retorte erhitzt wird; es destillirt Chlorphosphor über. Auch Arsen, Antimon und Zinn zersetzen es auf gleiche Weise (Stümcke).

Bemerkenswerth ist das bedeutende Auflösungsvermögen des Schwefelchlorürs für Schwefel. Es nimmt bei gewöhnlicher Temperatur an 67 Proc. davon auf und eine heiss gesättigte Lösung giebt beim Erkalten schöne Krystalle von Schwefel. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bleibt der Schwefel ebenfalls krystallisirt zurück.

Lässt man auf Schwefelchlorür Ammoniakgas wirken, welches, — um die Heftigkeit der Reaction zu mildern —, mit Luft gemengt ist, so erhält man eine Verbindung als hellgelbes Liquidum, die vom Weingeist unverändert gelöst wird, mit Wasser zusammengebracht aber sich allmälig zu Salmiak, unterschwefligsaurem Ammoniumoxyd und Schwefel zerlegt.

Die Zusammensetzung des Chlorschwefels lässt sich leicht ermitteln, indem man eine gewogene Menge desselben durch Wasser zerlegt und die Menge des Chlors in der entstandenen Salzsäure (siehe oben) mittelst salpetersauren Silberoxyds bestimmt.

Das Schwefelchlorür erleidet jetzt eine ausgezeichnete technische Benutzung; eine Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff wird nämlich zum Vulcanisiren des Kautschucks auf kaltem Wege angewandt. Man taucht die Kautschuckgegenstände, rein und trocken, in eine Auflösung, welche aus 100 Schwefelkohlenstoff und $2^1/_2$ Schwefelchlorür besteht;

nach einer Minute nimmt man sie heraus und verdunstet den Schwefelkohlenstoff mit den entstandenen Spuren Salzsäure mittelst eines Luftstroms in einem auf 22 bis 25° C. erwärmten Trockenraume. Sobald die Gegenstände trocken sind, legt man sie wieder in die Mischung und lässt sie ohngefähr $1^1/_2$ Minute darin. Hierauf trocknet man sie wie vorher und wäscht sie schliesslich in schwacher Alkalilösung und in Wasser. Ein liniendickes Kautschuckblatt saugt bei dem Eintauchen sein vierfaches Gewicht Mischung ein und hält 10 bis 15 Procent Schwefel zurück (Parkes). Das vulcanisirte Kautschuck hat fast alle Vorzüge des gewöhnlichen Kautschuck, ohne dessen unangenehme Eigenschaften zu besitzen, es bleibt namentlich bei allen Temperaturen gleich elastisch, wird also in höherer Temperatur nicht zu weich und in niederer Temperatur nicht hart. Für die Chemiker ist es ebenfalls eine äusserst schätzbare Substanz, Röhren aus demselben ertragen die Dämpfe des siedenden Wassers und schliessen ausserordentlich gut an die Glasröhren an (Seite 204). Eine Abbildung eines Apparates zur Darstellung des Chlorschwefels für die technische Benutzung desselben zum Vulcanisiren findet sich in Dingler's Journal, Bd. 120, S. 191.

Schwefelchlorid.

Einfach-Chlorschwefel. — Formel: SCl. — In 100: Schwefel 31,1, Chlor 68,9.

Das Schwefelchlorid entsteht durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf das eben besprochene Schwefelchlorür. Schon die ersten Chemiker, welche die Wirkung des Chlors auf Schwefel zum Gegenstande ihrer Untersuchung machten, mussten bemerken, dass auf directem Wege mehr als eine Verbindung der beiden Elemente sich bilden könne. Dumas und Marchand haben die Umstände ermittelt, unter denen sich das Chlorid frei von dem Chlorür erhalten lässt.

Das Schwefelchlorür nimmt die zur Umwandlung in Chlorid erforderliche Menge Chlor äusserst langsam auf. Man muss das Chlorür in eine tubulirte Retorte giessen, welche mit einer tubulirten Vorlage in Verbindung steht, und durch den Tubulus derselben getrocknetes Chlorgas in das Chlorür treten lassen, in dem Maasse, als dasselbe absorbirt wird und so, dass die Retorte stets mit Chlorgas erfüllt bleibt. Der oben Figur 137 abgebildete Apparat eignet sich vortrefflich dazu, nur wird die Retorte *D*, in welcher sich das Chlorür befindet, nicht erwärmt. Da die Absorption, wie erwähnt, sehr langsam erfolgt, so braucht die Entwickelung des Chlors nur sehr allmälig zu erfolgen. Der ganze Apparat muss im Dunkeln stehen, da Licht zersetzend auf das Chlorid einwirkt. Die Farbe des Chlorürs wird nach und nach mehr roth und das Volumen der Flüssigkeit vermehrt sich beträchtlich, aber man hat kein sicheres Zeichen, an welchem zu erkennen, dass die Umwandlung in Chlorid vollständig erfolgt ist.

Das Schwefelchlorid ist roth, besitzt das specif. Gew. 1,625, stösst ununterbrochen Chlorgas aus und riecht wie Chlor und Schwefelchlorür. In Folge dieser Abdunstung des Chlors ist die Spannkraft seiner Dämpfe sehr bedeutend und setzt man Glasgefässe, welche es enthalten, dem Sonnenlichte aus, so werden sie zertrümmert. Berzelius meint, dass das Licht zerlegend darauf einwirke. Bei 50° C. fängt es an, unter der Erscheinung des Siedens Chlorgas abzugeben und dann steigt der Siedepunkt, wie Marchand beobachtet, nach und nach selbst etwas über 64° C., das ist die Temperatur, welche Dumas als Siedepunkt anführt. Destillirt man es aus dem Wasserbade in einer Retorte in einem lebhaften Strome Chlorgas, so dass die übergehenden Dämpfe sich in der Lage befinden, das beim Erhitzen abgegebene Chlor, während der Condensation in der erkälteten Vorlage, wieder aufzunehmen, so erhält man als Destillat wiederum Chlorid und der Siedepunkt bleibt fast constant ohngefähr 64° C. Mit Wasser zersetzt sich das Schwefelchlorid langsam auf ähnliche Weise wie das Chlorür; es entstehen nämlich unterschweflige Säure und Salzsäure und die erste zerfällt in schweflige Säure und Schwefel (2 SCl und 2 HO geben 2 HCl und S_2O_2). Aus der Menge der entstehenden Salzsäure lässt sich die Zusammensetzung des Chlorids ermitteln (siehe Schwefelchlorür).

Lässt man das Schwefelchlorid nach und nach Ammoniakgas einsaugen, so dass Erhitzung sorgfältig vermieden wird, so entsteht ein braunrother Körper, ein Schwefelchlorid-Ammoniak von der Formel: H_3N, SCl, welches mit Wasser in Salmiak und unterschweflige Säure zerfällt. Erhitzt man dasselbe auf 100° C., so färbt es sich gelb und wird ohne Gewichtsveränderung in ein Gemenge von Salmiak und Chlor-Schwefel-Stickstoff: NS_4Cl (Schwefelchlorid-Nitrosulphid, Schwefelchlorid-Stickstoffsupersulphür: $NS_3 + SCl$) verwandelt.

Durch fernere Einwirkung von Ammoniakgas auf das braunrothe Schwefelchlorid-Ammoniak: H_3N, SCl entsteht ein citrongelbes Schwefelchlorid-Ammoniak von der Formel: $2 H_3N + SCl$, das aus der Lösung in Aether krystallisirt erhalten werden kann, und bei der Behandlung mit kaltem Wasser Schwefelstickstoff liefert. (Vergleiche übrigens die Seite 334 angeführte Abhandlung von Fordos und Gélis).

Bei der Darstellung des Schwefelchlorids bilden sich gewöhnlich gelbe Krystalle, welche, nach Marchand, in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von dem flüssigen Chlorid abweichen, aber sich eigenthümlich verhalten, namentlich in Wasser gebracht, wie glühendes Metall zischen. Nach neueren Untersuchungen von Millon, der die Krystalle zuerst beobachtete, sind sie eine Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff und können sie nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit entstehen (siehe unten).

Schwefelsesquichlorür.

Dreiviertel-Chlorschwefel. Zweifach Schwefelchlorid-Chlorür. Formel: $S_4 Cl_3$ oder $S_2 Cl, 2 SCl$. — In 100: Schwefel 37,7, Chlor 62,3. —

Wenn man das Schwefelchlorid längere Zeit hindurch erwärmt oder so oft wiederholt der Destillation unterwirft, als noch Chlor entweicht und bis der Siedpunkt constant bei 78° C. liegt, so ist es in das Chlorid-Chlorür umgewandelt (Marchand). Dasselbe gleicht im Allgemeinen dem Chlorür.

Schwefelsuperchlorür.

Doppelt-Chlorschwefel. — Formel: SCl_2. —

Dieser der schwefligen Säure entsprechende Chlorschwefel ist noch nicht im isolirten Zustande bekannt, aber H. Rose hat mehrere Verbindungen desselben mit Metallchloriden kennen gelehrt. Wenn man Chlorgas über Zinnbisulphid ($Sn S_2$) leitet, so wird dasselbe absorbirt, das Sulphid schmilzt und es entsteht eine Verbindung in gelben Krystallen, welche $Sn Cl_2 + 2 SCl_2$ ist. Auf gleiche Weise wird der Schwefel des Schwefeltitans, Schwefelantimons und Schwefelarsens durch Chlor in SCl_2 umgewandelt und die Metalle selbst nehmen so viel Chlor auf, als Schwefel vorher mit ihnen verbunden war; die neu entstandenen Producte bleiben in Verbindung mit einander zurück.

Verbindungen von Schwefel, Chlor und Sauerstoff.

Die Verbindung: $SO_2 Cl$. — Wenn ein Gemenge aus trockenem Chlorgase und Schwefligsäuregase längere Zeit hindurch der Einwirkung starken Sonnenlichts ausgesetzt wird, so entsteht eine Flüssigkeit, welche, nachdem sie durch Schütteln mit Quecksilber und durch Destillation vom freien Chlor befreit worden, farblos ist, erstickend riecht, das specifische Gewicht 1,659 besitzt und bei 77° C. siedet. Sie enthält Schwefel, Sauerstoff und Chlor in dem Verhältnisse, welchem die Formel $SO_2 Cl$ entspricht. Das specifische Gewicht ihres Dampfes ist zu 4,665 gefunden. Nimmt man an, dass 2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Schwefligsäuregas und 2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Chlorgas 2 Vol. Dampf der Verbindung geben, so berechnet sich das specifische Gewicht des Dampfes zu 4,66.

Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, es entstehen Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure; mit Basen liefert sie Chlormetall und Schwefelsäure-Salz zu gleichen Aequivalenten.

Ueber die Constitution dieser Verbindung sind manchfach verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Die einfachste Formel, welche sich aus der procentischen Zusammensetzung ableiten lässt, ist die angeführte

Formel: SO_2Cl. In Rücksicht auf die Art und Weise der Entstehung der Verbindung und auf den Umstand, dass die schweflige Säure bisweilen die Rolle eines Radicals zu spielen scheint, kann sie als eine Verbindung von schwefliger Säure und Chlor, als chlorschweflige Säure betrachtet werden. Sie lässt sich aber auch als Chlorschwefelsäure betrachten, das ist als Schwefelsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist: $S\overset{O_2}{\underset{Cl}{}}$, also als eine Verbindung vom Typus der Schwefelsäure. Berzelius, den Substitutions-Ansichten wenig hold, verdreifachte die Formel, um die Verbindung als eine Verbindung von Schwefelsuperchlorid und Schwefelsäure erscheinen zu lassen, als $SCl_3, 2SO_3$, das ist zweifach schwefelsaures Schwefelsuperchlorid. Der von Berzelius für die Verbindungen der Chloride mit Säuren vorgeschlagenen Nomenclatur gemäss erhält die Verbindung den Namen Schwefelbiacichlorid; Berzelius nannte nämlich dergleichen Verbindungen Aci-Chloride und Aci-Chlorüre (*aci* von *acidum*, Säure) und bezeichnete das Verhältniss zwischen Säure und Chlorid durch die Wörter bi, tri u. s. w. Der Name Schwefelbiacisuperchlorid wäre hiernach noch treffender.

Lässt man trockenes Ammoniakgas zu der Verbindung treten, so entstehen weisse Nebel, die sich zu einem weissen, amorphen, pulverigen Körper condensiren, welcher ein Gemenge ist von Salmiak und einem Körper, den Regnault für Sulphamid: H_2NSO_2, H. Rose für Sulfatammon: H_3N, SO_3 hält (Seite 215 und 220).

Regnault, der Entdecker unserer Verbindung, erhielt dieselbe zuerst gemengt mit dem sogenannten Oel des ölbildenden Gases (des schweren Kohlenwasserstoffgases) in Gestalt einer sehr beweglichen Flüssigkeit von erstickendem Geruche, als er vollkommen trockenes Chlorgas in einen Ballon treten liess, worin sich ein Gemenge von ölbildendem Gase und Schwefligsäuregas befand. Das ölbildende Gas, dargestellt durch Erhitzen von 6 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. starken Weingeist und durch zwei, concentrirte Schwefelsäure enthaltende Flaschen geleitet, um es zu trocknen, enthält schweflige Säure genug für den Versuch. Die Trennung der Verbindung von dem Oele des ölbildenden Gases (C_2H_2Cl) konnte nicht bewerkstelligt werden; wurde die Flüssigkeit in Wasser getröpfelt, so zersetzte sich die Verbindung unter Ausscheidung des Oels des ölbildenden Gases (Journal für prakt. Chemie, Bd. 18, Seite 93, Bd. 19, Seite 243).

Die Verbindung: $S_2O_3Cl_2$. — Es ist oben Seite 432 mitgetheilt worden, dass bei der Darstellung des Schwefelchlorids gewöhnlich Krystalle auftreten, welche man früher für ein starres Schwefelchlorid nahm, welche aber neuerlichst von Millon, als eine Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff erkannt worden sind (Pharm. Centralblatt 1850. Seite 573). Man erhält die Verbindung sogleich, wenn man einige Tropfen Chlorschwefel in eine unvollkommen ausgetrocknete Flasche fallen lässt, worin sich Chlorgas befindet, das so viel Feuchtigkeit enthält,

als es beim Durchgange durch eine Waschflasche aufnimmt. Bei richtiger Leitung der Operation überzieht sich das Gefäss mit farblosen durchsichtigen Krystallen; zuviel Feuchtigkeit zerstört das Product.

Grössere Mengen der Verbindung lassen sich auf folgende Weise erhalten. Man giebt in einen Kolben, worin sich 4 bis 5 Liter feuchtes Chlorgas befinden, 20 bis 30 Gramm Chlorschwefel, die man vorher mit Chlor völlig gesättigt hat, und 2 bis 3 Gramm Wasser. Man schüttelt und kühlt das Gefäss 4 bis 5 Stunden lang mit einer Kältemischung aus Salz und Eis ab. Es entwickelt sich eine grosse Menge Salzsäure; man füllt den Kolben von Neuem mit feuchtem Chlor, bringt ihn wieder in die Kältemischung und wiederholt diese Operationen, bis sich der Chlorschwefel ganz oder zum grössten Theil in eine krystallinische Masse verwandelt hat. Es ist äusserst schwierig, den anhängenden Chlorschwefel und etwas Schwefelsäure von den Krystallen zu trennen; es gelang dies Millon nur dadurch ziemlich, dass er 10 bis 12 Stunden lang einen Strom trockenes Chlorgas über dieselben leitete und sie zugleich, durch Erhitzen mittelst Kohlen, von einer Stelle der Wand des Gefässes, worin sie sich befanden, auf eine andere Stelle verflüchtigte.

Unmittelbar nach der Darstellung sind die Krystalle nicht zu analysiren, weil sie sich bei der Berührung mit Wasser, Alkohol und schwachen Säuren so heftig zersetzen, dass die Flüssigkeiten nach allen Seiten hin fortgeschleudert werden. Mit der Zeit erleiden dieselben aber eine höchst bemerkenswerthe Veränderung. Schmilzt man dieselben in eine trockene Glasröhre ein, so erweichen sie sich allmälig und nach einigen Monaten sind sie in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, die nicht bei — 80° C. erstarrt. Eine chemische Zersetzung hat dabei nicht stattgefunden. Die Flüssigkeit zischt nicht mehr beim Zusammentreffen mit Flüssigkeiten, sie sinkt in Wasser zu Boden und nach und nach entstehen Schwefelsäure, schweflige Säure und Salzsäure. Die Analyse führte zu der Formel: $S_2O_3Cl_2$. Wie die Elemente gruppirt sind, darüber hat sich Millon nicht geäussert. Die Verbindung kann als eine Verbindung vom Typus der Unterschwefelsäure betrachtet werden, als Chlorunterschwefelsäure.

Die Verbindung: S_2O_5Cl. — Diese von H. Rose entdeckte Verbindung (Pogg. Annalen, Bd. 44, S. 291, Bd. 46, Seite 167, Bd. 52, S. 69), wird auf folgende Weise erhalten. Man leitet in Schwefelchlorür: S_2Cl, welches sich in einem Gefässe befindet, das durch eine Kältemischung abgekühlt wird, so lange den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure, bis dieser anfängt, sich unverändert zu condensiren, als Beweis, dass die Einwirkung beendet ist. Es entsteht eine flüssige Verbindung des Chlorürs mit der Schwefelsäure: $S_2Cl, 5SO_3$. Sobald das Gefäss mit derselben aus der Kältemischung kommt, beginnt eine lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure und bei 10° C. scheint die Flüssigkeit in Folge davon zu sieden. Erhitzt man dieselbe dann in einer Retorte gelinde, so entweichen die letzten Antheile der schwefligen Säure, hierauf folgt der etwa unverändert vorhandene Chlorschwefel oder die überschüs-

sige Schwefelsäure und was endlich übergeht, wenn der Siedepunkt auf 145° C. gestiegen ist, ist unsere fragliche Verbindung, die durch wiederholte Rectification ganz frei von Chlorschwefel und freier Schwefelsäure zu erhalten steht. Aus dem, was zwischen 100° und 145° überdestillirt, lässt sich durch Rectification ebenfalls noch davon gewinnen. Die Art und Weise der Bildung derselben aus dem zuerst entstehenden schwefelsauren Schwefelchlorür zeigt die folgende Gleichung: S_2Cl, $5SO_3$ giebt: S_2ClO_5 und $5SO_2$.

Später hat H. Rose gefunden, dass reine wasserfreie Schwefelsäure zur Darstellung dieser Verbindung nicht durchaus erforderlich ist, dass sie auch durch Destillation des Schwefelchlorürs mit Nordhäuser rauchender Schwefelsäure erhalten werden kann. Man vermischt das Chlorür mit dem 20 bis 30fachen Volumen der rauchenden Schwefelsäure und destillirt nach einiger Zeit bei gelinder Hitze. Unter starker Entwickelung von schwefliger Säure destillirt zuerst der überschüssige Chlorschwefel ab, dann folgt unsere Verbindung und in der Retorte bleibt Schwefelsäurehydrat zurück. Durch Rectification unter Berücksichtigung des Siedepunktes ist das Product rein zu erhalten.

Die Verbindung ist eine ölige, farblose Flüssigkeit von 1,818 specif. Gew. bei 16° C. Sie riecht eigenthümlich, nicht nach schwefliger Säure. Bei 145° C. siedet sie und lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, destilliren. In Wasser sinkt sie zu Boden, scheinbar ohne zersetzt zu werden, aber bald löst sie sich und das Wasser enthält Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, und zwar auf 1 Aeq. der ersten 2 Aeq. der letzten: S_2ClO_5 und HO geben: HCl und $2SO_3$.

Ueber die Constitution der Verbindung gilt das, was Seite 433 über die Constitution der Verbindung SO_2Cl gesagt worden ist. Sie kann betrachtet werden als bestehend aus dieser Verbindung und Schwefelsäure, als $SO_3, \frac{SO_2}{Cl}$. Berzelius, indem er die Formel verdreifachte, verwandelte sie dadurch in eine Verbindung aus 1 Aeq. Schwefelsuperchlorid und 5 Aeq. Schwefelsäure, in fünffach schwefelsaures Schwefelsuperchlorid, Schwefelquinquacichlorid oder Schwefelquinquacisuperchlorid: SCl_3, $5SO_3$.

Durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die Verbindung wird eine trockene weisse Substanz erhalten, welche ganz analog ist der durch Einwirkung des Ammoniakgases auf die Verbindung SO_2Cl entstehenden, und hinsichtlich deren Constitution das gilt, was bei dieser gesagt wurde.

Chlorselen.

Chlor und Selen lassen sich leicht direct mit einander verbinden. Ein Selenchlorür Se_2Cl und ein Selensuperchlorür $SeCl_2$ sind bis jetzt bekannt.

Wenn man über Selen, das sich in einer Kugelröhre befindet, Chlorgas leitet, so bildet sich zuerst eine braune Flüssigkeit und diese verwandelt sich bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors in eine starre weisse Masse, welche, wenn sie erhitzt wird, in nadelförmigen Krystallen sublimirt. Diese Masse und diese Krystalle sind das der selenigen Säure entsprechende Selensuperchlorür: $SeCl_2$ (in 100 Thln.: Selen 35,8, Chlor 64,2); es zersetzt sich mit Wasser in selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure ($SeCl_2$ und 2 HO geben: SeO_2 und 2 HCl), woraus sich seine Zusammensetzung ergiebt.

Erwärmt man das Superchlorür mit Selen, so entsteht eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche das Selenchlorür: Se_2Cl ist (in 100 Thln.: Selen 69, Chlor 31). Dasselbe lässt sich destilliren, ist aber weniger flüchtig als das Superchlorür. Mit Wasser giebt es dieselben Zersetzungsproducte wie das letztere, aber ausserdem einen Rückstand von Selen (2 Se_2Cl und 2 HO geben SeO_2 und 2 HCl und 3 Se). Die oben erwähnte bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Selen resultirte Flüssigkeit ist dasselbe Chlorür. (Berzelius. Siehe auch Sacc: Berzelius Jahresbericht, Bd. 29, Seite 46).

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Chlorselen sind von H. Rose Versuche angestellt (Pogg. Annalen, Bd. 44, S. 315).

Brom.

Zeichen: Br. — Aequivalent: 80 oder 1000 (Marignac). — Specifisches Gewicht des Dampfes, berechnet aus dem Aequivalente: 5,5281 oder 5,00. — 2 Vol. Bromdampf = 1 Aequivalent und Aeq.-Atom; also Aequivalentvolum: 2. — 1 Vol. Bromdampf = 1 Vol.-Atom (^{v}Br = 500, wenn 1 Vol.-Atom Sauerstoff = 100).

Das Brom ist seinem chemischen Charakter nach das Analogon vom Chlor, es ist das zweite Element der wichtigen Gruppe der Salzbilder, Halogene oder Halyle (Seite 353) und selbst in seinen äusseren, physikalischen Eigenschaften lässt sich die Aehnlichkeit mit Chlor nicht verkennen. Er ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, wie das Chlor, sondern eine tief braunrothe Flüssigkeit, aber diese giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich braunrothen, dem Untersalpetersäuredampfe ähnlichen Dampf aus, dessen Geruch dem des Chlors oder dem der Unterchlorsäure sehr nahe kommt.

Eben so wenig als das Chlor, kann das Brom wegen seines kräftigen Vereinigungsstrebens bei gewöhnlicher Temperatur im freien Zustande in der Natur vorkommen (S. 42 und 356); seine Verbindungen begleiten in der Natur sehr gewöhnlich die analogen Chlorverbindungen, aber immer nur in geringer Menge, so dass es zu den selteneren Körpern gehört. Es findet sich, als Haloidsalz, nämlich als Bromnatrium oder Brommagnesium im Meerwasser, im Wasser des todten Meeres und in den meisten Salzquellen, von denen die zu Kreuznach vorzugsweise reich daran ist, auch

soll es in dem englischen Steinsalze vorkommen. **Berthier** fand Bromsilber in einem mexicanischen Silbererze, welches hauptsächlich aus Chlorsilber (Hornsilber) bestand. Die meisten Seegewächse und viele Seethiere enthalten ebenfalls Bromverbindungen, auch ist es in den Steinkohlen gefunden worden.

Das Meerwasser ist eine reichliche Quelle des Broms. Wenn das Meerwasser behufs der Gewinnung von Kochsalz und anderen Salzen verdampft wird (siehe Kochsalz), so bleibt eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, die Mutterlauge oder Bitterlauge, zurück, in welcher sich die Bromverbindungen (Bromüre), da dieselben sehr leichtlöslich sind, concentrirt finden. In dieser Mutterlauge entdeckte **Balard** in Montpellier, im Jahre 1826, das Brom und gab ihm den Namen von *βρῶμος*, Gestank, obgleich sein Geruch keineswegs der Art ist, dass man ihn Gestank nennen kann *).

Das Brom wird aus den auflöslichen Bromüren durch Chlor abgeschieden, weil die Verwandtschaft des Chlors zu den Metallen grösser ist. Die farblose Auflösung von Bromnatrium, Brommagnesium u. s. w. färbt sich auf Zusatz von Chlorwasser oder beim Durchleiten von Chlorgas sogleich dunkel orangegelb von dem in Freiheit gesetzten Brom; ein Ueberschuss von Chlor entfärbt aber die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Chlorbrom. Schüttelt man die Lösung, welche das freie Brom enthält, mit Aether, so nimmt dieser das Brom auf und schwimmt nach einiger Ruhe als eine mehr oder weniger dunkelgelbe oder rothe gesonderte Schicht oben auf.

Man kann sich dieses Weges bedienen, um das Brom aus der Mutterlauge des Meerwassers oder der bromhaltigen Salzsoolen u. s. w. abzuscheiden. Man leitet Chlorgas durch dieselben, so lange sie sich noch dunkler färben und schüttelt sie dann, wie angegeben, mit Aether. Die Aetherlösung des Broms trennt man schnell von der wässerigen Flüssigkeit und setzt zu ihr sogleich reine Kalilauge oder Natronlauge bis zur Entfärbung, wodurch Bromkalium und bromsaures Kali gebildet werden ($6\,Br$ und $6\,KaO$ geben $5\,KaBr$ und KaO, BrO_5). Durch Decanthiren oder Destillation gewinnt man den Aether wieder. Das Gemenge der beiden Salze wird geglüht, um das bromsaure Kali in Bromkalium zu verwandeln und die gleichzeitig durch Einwirkung des Broms auf den Aether entstandenen Producte zu zerstören, dann destillirt man den Rückstand mit Schwefelsäure und Braunstein bei gelinder Wärme, am besten aus dem Wasserbade, und erhält so das Brom, gerade so wie man durch Destillation von Chlornatrium, Schwefelsäure und Braunstein das Chlor erhält. Das übergehende Brom muss in sehr gut abgekühlter Vorlage unter Wasser aufgefangen werden.

Es war dieses der Weg, auf welchem **Balard** das Brom aus der Mutterlauge des Meerwassers darstellte; jetzt wird derselbe fast nur noch zur

*) Es wäre ohne Frage passender gewesen, das Brom, dem Chlor und Jod analog, nach der Farbe zu benennen.

Nachweisung des Broms benutzt, da die Erfahrung gezeigt hat, dass die Behandlung mit Aether ganz übergangen werden kann.

Man erwärmt nämlich die Mutterlaugen, — aus denen man zweckmässig durch Abdampfen oder Erkälten die fremden Salze so viel als möglich fortgeschafft hat — direct in Retorten mit Schwefelsäure (oder Salzsäure) und Braunstein gelinde, so lange noch Bromdämpfe (gefärbte Dämpfe) übergehen und condensirt diese im Wasser der abgekühlten Vorlage. Bei vorsichtigem Arbeiten kann gleichzeitig mit dem Brom nicht Chlor übergehen, da das freiwerdende Chlor, so lange noch Bromür vorhanden ist, auf dies zersetzend wirkt, nämlich an das Metall desselben tritt und das Brom in Freiheit setzt. Da die Menge des Broms in den Laugen sehr wechselt, so kann allgemein Gültiges über das quantitative Verhältniss der Materialien nicht gesagt werden. Mohr nimmt auf 4 Quart Kreuznacher Mutterlauge 1 Unze Braunstein und 6 Unzen concentrirte käufliche Salzsäure und destillirt aus einem kurzhalsigen Kolben, der mit einer langen engen gläsernen Kühlröhre verbunden ist. Auf Wangerooge *) wurden auf 70 Pfd. Mutterlauge des Nordseewassers 2 Pfd. Braunstein und 1 Pfd. Schwefelsäure genommen.

Desfosses meint, dass bei dem Eindampfen der Mutterlauge ein Theil des Broms als Bromwasserstoffsäure in Folge der Zersetzung des Brommagnesiums entweichen, also verloren gehen könne (Brommagnesium entlässt nämlich, wenn seine wässerige Lösung eingedampft wird, Bromwasserstoffsäure), und empfiehlt deshalb, die Lauge bis zur Zersetzung des Magnesiasalzes mit Kalkmilch zu kochen, dann zu coliren und nun erst einzudampfen.

Um eine an Bromüren reiche Lauge zu erhalten, hat man auch vorgeschlagen, zu derselben Schwefelsäure in solcher Menge zuzusetzen, dass dadurch die Chloride zum grössten Theil, nicht aber die Bromüre zerlegt werden, dann einzudampfen, — wobei Chlorwasserstoffsäure

*) Die Handlung Chr. Renken und Sohn in Oldenburg hatte auf der Insel Wangerooge eine Saline, welche Kochsalz aus dem Wasser der Nordsee und aus englischem Steinsalz darstellte. Das Meerwasser wurde durch Gradiren und Auflösen von Steinsalz siedewürdig gemacht, und die Soole dann auf bekannte Weise versotten. Von 100 Cubikfuss Meerwasser fiel 1 Cubikfuss Mutterlauge, aus welcher während des Winters Bittersalz in grossen Krystallen ausschoss. Die dann zurückbleibende Lauge wurde auf Brom verarbeitet und 1 Cubikfuss derselben (70 Pfund) lieferte ohngefähr 12 Loth Brom, so dass jährlich von Wangerooge mehre tausend Pfunde Brom in den Handel gebracht werden konnten, wenn irgend der Verbrauch desselben dies nöthig machte. Ob die Saline noch existirt, ist mir unbekannt. Die Bromlauge besass nach meiner Untersuchung ein specifisches Gewicht von 1,2477 und enthielt in 100 Thln.: schwefelsaures Kali 3,5415, schwefelsaure Magnesia 1,2384, Chlornatrium 5,8825, Chlormagnesium 16,7200, Brommagnesium 0,5891. Keine Spur von Jod konnte darin aufgefunden werden! Wie sehr überwiegt also das Brom das Jod im Meerwasser. Wenn Steinsalz allein verarbeitet wurde, so fiel fast keine Mutterlauge, als Beweis, dass das Brom nicht von diesem herstammt.

entweicht —, und die Schwefelsäure-Salze möglichst vollständig auskrystallisiren zu lassen. Ich weiss nicht, ob dieser Vorschlag sich auf Erfahrung stützt, aber man sollte glauben, dass die Bromüre von der Schwefelsäure eher, als die Chlorüre zersetzt werden.

Wenn bei der Darstellung des Broms gleichzeitig Chlor mit übergeht oder vielmehr Chlorbrom entstanden ist, so enthält die wässerige Flüssigkeit, welche in der Vorlage über dem Brom steht, das Chlorbrom. Man giebt dann Baryt zu derselben, wodurch Chlorbarium und bromsaurer Baryt gebildet werden, dampft zur Trockne, glüht und behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das Brombarium auflöst, das Chlorbarium ungelöst lässt (Berzelius).

Kommt in den Laugen, welche auf Brom verarbeitet werden sollen, zugleich Jod in abscheidbarer Menge vor, so muss man dies zuerst durch Chlor niederschlagen —das Jod als das schwächere Halyl wird zuerst durch das Chlor in Freiheit gesetzt — oder durch eine Auflösung von 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thl. Eisenvitriol als Kupferjodür ausfällen (siehe Jod).

Das Brom ist, wie schon oben gesagt, dunkel braunroth, in grösseren Mengen erscheint es fast schwarz, in dünnen Schichten hyancinthroth. Das specifische Gewicht wird meistens zu 2,97 angegeben, nach Pierre ist es bei 0° 3,187. Es riecht, wie ebenfalls schon erwähnt, chlorähnlich, schmeckt scharf, herbe, widrig und wirkt im höchsten Grade ätzend, so dass man sich sehr hüten muss, Tropfen auf die Haut kommen zu lassen. Bei — 7,3 erstarrt es und vermindert dabei sein Volumen plötzlich um mehr als 6 Procent (Pierre, Regnault). Im starren Zustande ist es gelbbraun oder bleigrau, fast metallglänzend, blättrigkrystallinisch wie Jod. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich bedeutend; ein Tropfen in einen Glasballon gebracht, verwandelt sich fast ganz in Dampf. Um die Verdampfung zu vermeiden, bewahrt man es gewöhlich unter Wasser auf und hat man es vollkommen trocken nöthig, so muss es mit Chlorcalcium behandelt werden. Bei 63° C. siedet es (Pierre)*) und giebt dabei einen schweren dunkelbraunrothen Dampf, dessen specif. Gew. 5,39 gefunden wurde. Eingeathmet wirkt der Dampf dem Chlorgase ähnlich, jedoch schwächer, er erregt Beklemmung, Husten, Katarrh; man schützt sich dagegen wie gegen Chlorgas (Seite 364).

Bei 15° C. wird 1 Thl. Brom von 33 Thln. Wasser gelöst, es ist also ziemlich löslich in Wasser; die Lösung, Bromwasser genannt, ist gelbroth, schmeckt herbe und wird am Lichte sauer wie das Chlorwasser, durch Bildung von Bromwasserstoffsäure. In der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers, unterhalb 4° C., bildet das Brom mit Wasser eine rothe, in Octaëdern krystallisirende, oder als blättrig krystallinische Masse auftre-

*) Früher wurde der Siedpunkt zu 47° C. angegeben, der Erstarrungspunkt zu — 20° C. Poselger (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, Seite 237) bemerkte, dass die letzten Antheile des käuflichen Broms einer höheren Temperatur zur Destillation bedurften. Der Siedpunkt stieg von 50° C. bis 120. Das zuletzt übergehende war Bromkohlenstoff.

tende Verbindung, welche auf 1 Aeq. Brom 10 Aeq. Wasser enthält und welche entweder als ein Hydrat des Broms (Br + 10 aq.) oder als ein Wasserstoffsuperoxydbromid (HOB + 9 HO) betrachtet werden kann (Seite 365). Alkohol löst das Brom reichlicher auf als Wasser, und Aether löst es sehr leicht.

Das Brom bleicht wie das Chlor und wirkt im Allgemeinen wie dies zersetzend auf organische Substanzen; es scheidet nämlich den Wasserstoff derselben als Bromwasserstoffsäure aus, und wird gewöhnlich dem Wasserstoff substituirt *). Mit Stärkmehl bildet es eine Verbindung von orangegelber Farbe, was wohl als Erkennungsmittel desselben benutzt wird.

Mit den Metallen, mit Schwefel, Phosphor, verbindet sich das Brom eben so leicht direct, als das Chlor und oft unter Feuererscheinung, so wie es überhaupt in chemischer Hinsicht dem Chlor so gleicht, dass fast Alles, was für dies gesagt worden ist, auch für das Brom gilt.

Das jetzt geltende Aequivalent des Broms ist von Marignac ermittelt worden (Berzelius, Jahresbericht, Bd. 24, Seite 73), indem er eine gewogene Menge Silber, in Salpetersäure gelöst, durch Bromkalium als Bromsilber fällte. 100 Silber geben im Mittel 174,065 Bromsilber; daraus berechnet sich das Aequivalent des Broms zu 999,6 wenn O = 100. (100 : 74,065 = 1349,66 (Aequivalent des Silbers) : 999,6) — 100 Silber bedurften ferner im Mittel 110,3 Bromkalium, um als Bromsilber gefällt zu werden, woraus sich das Aequivalent des Bromkaliums zu 1488,7 ergiebt (100 : 110,3 = 1349,66 : 1488,7). Wird von dieser Zahl das Aequivalent des Kaliums, 488,86, abgezogen, so bleibt die Zahl 999,84 für das Aequivalent des Broms. (Siehe übrigens Seite 371 u. f.) Wie oben angegeben, pflegt man statt dieser Zahlen, die Zahl 1000 zu nehmen, das ist 80 wenn H = 1.

Die Bromüre, die Brommetalle, die Haloidsalze des Broms, sind isomorph mit den entsprechenden Chlormetallen und correspondiren auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit meistens mit diesen. Die im Wasser löslichen, so wie auch die Bromwasserstoffsäure, geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblich weissen, käsigen Niederschlag von Bromsilber, welcher dem Chlorsilber ähnlich ist, aber sich nicht wie dieser in Ammoniakflüssigkeit leicht auflöst, sondern davon nur schwierig und wenn dieselbe

*) Von der geruchzerstörenden Wirkung des Broms habe ich, bei Gelegenheit der Revision einer Apotheke, ein auffallendes Beispiel beobachtet. In einem Wandschranke fand sich, lose verbunden, ein Glas mit 8 leeren Moschusbeuteln. Jede Spur des Geruchs nach Moschus war an diesen Beuteln verschwunden, und es konnte ein chlorwasserstoffähnlicher Geruch wahrgenommen werden. Als ich nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung forschte, ergab sich, dass in dem Schranke ein Gläschen mit ohngefähr einer halben Drachme Brom stand, dessen Stöpsel, obgleich er noch mit Harz umwickelt war, doch die Verdunstung des Broms nicht gänzlich verhinderte.

concentrirt ist, aufgelöst wird. Bleioxydsalze und Quecksilberoxydulsalze werden dadurch ebenfalls weiss gefällt.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen, geben die Brommetalle Brom (siehe Bromwasserstoffsäure), was als Mittel zur Erkennung der Gegenwart von Brom benutzt zu werden pflegt.

Wie man das Brom in den Lösungen der Brommetalle durch Chlor und Aether nachweist, ist oben Seite 438 besprochen worden. Um geringe Mengen des Broms zu erkennen, giebt es immer noch keinen besseren Weg, ja selbst für die quantitative Bestimmung solcher kleinen Mengen erscheint derselbe am geeignetsten. Man vergleicht nämlich die Intensität der Färbung, welche dem Aether durch eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit ertheilt wird, mit der Intensität der Färbung, die der Aether durch eine Lösung von gekanntem Gehalt an Bromür erhält. (Heine, Bergwardein, chemische Untersuchung der Salzsoolen u. s. w. Berlin, Reimer, besonderer Abdruck aus dem Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde von Karsten und von Dechen, Bd. 19, Seite 1 u. f. auch Journal für practische Chemie, Bd. 36, Seite 181; und Fehling, Journal für practische Chemie, Bd. 45, Seite 269). Da das Jod aus Jodmetallen durch Chlor, wie das Brom abgeschieden wird und sich in Aether ebenfalls löst, so muss man sich vor der Prüfung einer Flüssigkeit auf Brom von der Abwesenheit des Jods überzeugen, resp. das Jod, wenn es vorhanden, zuvor entfernen. Bringt man in die Flüssigkeit, mittelst eines Glasstabes, einen Tropfen der Verbindung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure oder einen Tropfen rothe rauchende Salpetersäure und schüttelt man dieselbe dann mit Aether, so bleibt dieser ungefärbt, wenn kein Jod, sondern nur Brom vorhanden, da nur die Jodmetalle, nicht aber die Brommetalle, durch Untersalpetersäure oder salpetrige Säure, zersetzt werden. Man kann sogar, wenn man will, für den in Rede stehenden Zweck, das Jod vor dem Brom durch Aether entfernen. (Otto; siehe übrigens bei Jod.)

Obgleich Chlorsilber und Bromsilber hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit, wie vorhin bemerkt, eine Verschiedenheit zeigen, so kann man sich doch der Ammoniakflüssigkeit nicht wohl bedienen, um das Chlorsilber vom Bromsilber zu trennen und auf diese Weise die Gegenwart von Chlormetallen in Brommetallen überhaupt darzuthun. Wir verdanken H. Rose ein hierzu geeignetes Verfahren. Man reibt, nach demselben, das zu untersuchende Brommetall mit chromsaurem Kali zusammen, bringt das Gemenge in eine kleine Retorte, übergiesst es mit rauchendem Vitriolöl und erwärmt mässig. Es geht in die Vorlage eine blutrothe Flüssigkeit über, welche, mit Ammoniakflüssigkeit im Uebermaass versetzt, farblos wird, wenn kein Chlormetall dem Brommetall beigemengt war, welche aber dadurch gelb gefärbt wird, im Fall sich Chlormetall dabei befand. Brommetalle geben nämlich, auf diese Weise mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, reines Brom aus, das mit Ammoniakflüssigkeit farbloses Bromwasserstoffammoniak bildet,

während Chlormetalle unter denselben Umständen chromsaures Chromsuperchlorid ausgeben, welches mit Ammoniak eine gelbe Lösung von chromsaurem Ammoniak liefert. — Brommetalle, in eine durch Kupferoxyd grün gefärbte Phosphorsalzperle eingetragen, färben beim Daraufblasen mit dem Löthrohre die Flamme grünlichblau.

Um in einem Gemenge von Brommetallen und Chlormetallen die Menge des Broms und Chlors zu bestimmen, fällt man, nach H. Rose, beide durch Silberlösung, schmilzt den erhaltenen Niederschlag von Bromsilber und Chlorsilber, wägt ihn (oder einen Theil davon) und erhitzt ihn unter Chlorgas, wodurch er unter Entweichen von Brom in Chlorsilber verwandelt wird, welches weniger wiegt, als das Gemenge, weil das Aequivalent des Chlors kleiner ist, als das des Broms. Die Gewichtsdifferenz multiplicirt mit 1,796, giebt die Menge des ausgetriebenen Broms an; man berechnet aus derselben die Menge des Bromsilbers und erfährt dadurch auch die Menge des Chlorsilbers. Die Rechnung beruht darauf, dass sich die Menge des Broms zu jener Gewichtsdifferenz verhält, wie das Aequivalent des Broms zur Differenz der Aequivalente des Broms und Chlors $\left(\frac{80}{80 - 35{,}46} = \frac{80}{44{,}54} = 1{,}796\right)$. Angenommen, 15,20 Gramm Niederschlag (Gemenge aus Chlorsilber und Bromsilber) hätten beim Erhitzen in Chlorgas 0,087 Gramm verloren, so ist der Bromgehalt: $0{,}087 \times 1{,}796 = 0{,}156$ Gramm. Diese entsprechen 0,3668 Bromsilber (80 (Aeq. des Broms) : 188 (Aeq. des Bromsilbers) = 0,156 : 0,3668), bleiben also für Chlorsiber 15,2000 — 0,3668 = 14,8332 Gramm = 3,666 Gramm Chlor.

Nach Berzelius kann man die fragliche Differenz auch dadurch finden, dass man das geschmolzene und gewogene Gemisch von Chlorsilber und Bromsilber mit Wasser übergiesst, welches durch einige Tropfen Salzsäure angesäuert ist, dann durch ein Stück darauf gelegtes reines Zink oder Eisen das Silber reducirt und aus diesem, nach sorgfältigem Auswaschen, Trocknen und Wägen, das Gewicht Chlorsilber berechnet, welches demselben entspricht. Durch Subtraction dieses Gewichts von dem Gewichte des zur Reduction angewandten Gemenges aus Bromsilber und Chlorsilber erhält man die fragliche Differenz. Nach meiner Erfahrung ist es kaum möglich die letzten Spuren von Chlorsilber und Bromsilber auf diese Weise zu reduciren, wenigstens ist dazu sehr lange Zeit erforderlich.

Wackenroder (Archiv für Pharmacie, Bd. 17, Seite 187 u. f., S. 300), empfiehlt, das Gemenge aus Chlorsilber und Bromsilber durch Wasserstoffgas zu reduciren. Aus dem Gewichte des so erhaltenen metallischen Silbers kann dann, wie oben angegeben, die in Rede stehende Differenz gefunden werden, aber man kann auch daraus aus dem Gewichte des angewandten Gemenges, und den Aequivalentgewichten des Silbers, Chlors und Broms, wie es Wackenroder gethan, die Menge des Broms

und Chlors berechnen (sogenannte indirecte Analyse). Die Formeln für diese Rechnung sind:

$$\text{Brom, } x = \frac{\left((S - B) \cdot \frac{Ag}{Cl}\right) - B}{\frac{Ag}{Cl} - \frac{Ag}{Br}}$$

$$\text{Chlor, } y = \frac{B - \left((S - B) \cdot \frac{Ag}{Br}\right)}{\frac{Ag}{Cl} - \frac{Ag}{Br.}}$$

In diesen Formeln bedeuten B das Gewicht des Silbers, S das Gewicht des Gemenges aus Chlorsilber und Bromsilber; Ag, Cl, Br, die Aequivalentgew. von Silber, Chlor und Brom. $\frac{Ag}{Cl} = \frac{108}{35{,}46} = 3{,}0457$ (log. 0,4836871); $\frac{Ag}{Br} = \frac{108}{80}$ (log. 0,1303338) = 1,35; $\frac{Ag}{Cl} - \frac{Ag}{Br}$ = 1,6957 (log. 0,2293440).

Angenommen, 15,20 Gramm des Gemenges aus Chlorsilber und Bromsilber hätten bei der Reduction durch Wasserstoffgas 11,378 metallisches Silber gegeben; so ist die Rechnung:

$$x = \frac{[(15{,}2 - 11{,}378) . 3{,}0457] - 11{,}378}{1{,}6957} = \frac{0{,}262}{1{,}6957} = 0{,}1545 \text{ Grm. Brom.}$$

$$y = \frac{11{,}378 - [(15{,}2 - 11{,}378) . 1{,}35]}{1{,}6957} = \frac{6{,}2183}{1{,}6967} = 0{,}3667 \text{ Grm. Chlor.}$$

Nach dem anderen oben mitgetheilten Verfahren wurden in demselben Gemenge 0,156 Grm. Brom und 0,366 Chlor gefunden, was so gut wie völlig übereinstimmt.

Wenn die Menge des Bromsilbers in dem Gemenge aus Chlorsilber und Bromsilber sehr gering ist, so kann weder nach der einen oder anderen Methode ohne Weiteres ein Resultat erhalten werden, was Zutrauen verdient, weil die unvermeidlichen Versuchsfehler in diesem Falle natürlich einen verhältnissmässig grösseren Einfluss ausüben. Fehler von 100 Proc. und darüber im Bromgehalt können hier leicht vorkommen. Es ist deshalb äusserst wichtig, dass wir einen Weg kennen, den Gehalt an Bromsilber in dem Gemenge zu concentriren, und so ein günstigeres Verhältniss zwischen Bromsilber und Chlorsilber herzustellen. Fehling hat denselben zuerst gezeigt (Journal für practische Chemie, Bd. 45, Seite 269 u. f.). Aus einer Lösung, welche Chlorüre und Bromüre enthält, wird nämlich durch salpetersaures Silberoxyd das Brom vor dem Chlor gefällt. Hat man z. B. eine Flüssigkeit, die Brom in so geringer Menge neben Chlor enthält, dass auf 1 Aeq. des ersteren 1000 Aeq. des letzteren kommen, aus welcher also durch vollständige Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd ein Niederschlag resultiren

würde, worin auf 1 Aeq. Bromsilber 1000 Aeq. Chlorsilber enthalten wären, und giebt man zu dieser Flüssigkeit nur $^1/_{10}$ von der zur vollständigen Fällung erforderlichen Silbersalzlösung, so geht in den Niederschlag alles Brom als Bromsilber ein und nur ohngefähr $^1/_{10}$ vom Chlor findet sich daneben als Chlorsilber, so dass also auf 1 Aeq. Bromsilber nicht mehr 1000 Aeq., sondern nur 100 Aeq. Chlorsilber kommen. Der nach dem Abfiltriren dieses Niederschlags, auf Zusatz von mehr Silberlösung entstehende Niederschlag ist dann frei von Bromsilber, besteht nur aus Chlorsilber. Auf diese Weise lässt sich also, wie gesagt, das Brom im Niederschlage concentriren, lässt sich ein bromreicherer, zur Analyse besser geeigneter Niederschlag darstellen. Man muss diese partielle Fällung kalt ausführen und den Niederschlag mit der Flüssigkeit, unter häufigem Umschütteln, längere Zeit in Berührung lassen*).

Das Unangenehme, was dieses Verfahren der Concentration des Broms hat, ist dass sich der erste Niederschlag, da er sich in einer an Chlorüren (gewöhnlich Kochsalz) reichen Flüssigkeit bildet, sehr schwierig absetzt, und dass sich die Flüssigkeit schwierig abfiltriren lässt.

Verbindungen des Broms.

Mit Wasserstoff bildet das Brom eine gasförmige Wasserstoffsäure, das völlige Analogon der Chlorwasserstoffsäure.

Bromwasserstoffsäure.

Hydrobromsäure. — Formel: HBr oder $^{v}H_2\ ^{v}Br_2$. — Aequivalent 81 oder 1012,5. — In 100 Thln.: Wasserstoff 1,23, Brom 98,77. — Aequivalentvolumen: 4. —

*) Wie gesagt, ist dieser interessante und wichtige Weg zur Concentration des Bromsilbers in dem Niederschlage zuerst von Fehling gezeigt worden. Ich will hier bemerken, dass mir derselbe lange vorher bekannt war, indem ich denselben schon bei den, Seite 439, in der Anmerkung mitgetheilten Analysen der Mutterlauge des Nordseewassers gefunden hatte und zwar genau auf dieselbe Weise, wie Fehling. Die vorige Auflage von Rose's Handbuch der analytischen Chemie enthielt bekanntlich die Angabe, dass das Brom erst nach dem Chlor durch Silberlösung gefällt werde, dass also bei fractionirter Fällung alles Bromsilber sich in dem letzten Niederschlage fände. Als ich nun auf diese Weise einen bromreicheren Niederschlag zu erhalten suchte, fand sich das Gegentheil von der Angabe des Handbuchs, fand sich in dem zweiten Niederschlage keine Spur Bromsilber. Alles Brom musste deshalb in dem ersten Niederschlage enthalten sein, und das Brom musste daher vor dem Chlor gefällt werden. Versuche bestätigten dies vollkommen und ich bestimmte die Menge des Broms, indem ich dasselbe in dem ersten Niederschlage concentrirte. Ich habe damals Nichts über diese Analyse veröffentlicht und kann daher keinen Anspruch auf Priorität der Entdeckung machen, denn es könnte Jeder kommen und sagen, ich habe dies oder das früher gefunden.

2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas . . .	0,1382	oder	0,125
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Bromdampf	11,0570	„	10,000
4 Vol. (1 Aeq.-Vol. Bromwasserstoffgas	11,1952	oder	10,125,

also berechnetes specifisches Gewicht des Gases $\frac{11,1952}{4}$ oder $\frac{10,125}{4}$ = 2,7988 oder 2,531.

Bromdampf und Wasserstoffgas vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur, selbst im Sonnenlichte, nicht direct mit einander; durch eine Flamme aber wird die Verbindung, jedoch ohne Explosion, herbeigeführt, eben so durch Platinschwamm, wenn man in gelinder Wärme ein Gemenge von Wasserstoffgas und Bromdampf über denselben leitet (Cormwinder.)

Unter Umständen wird das Wasser durch Brom zerlegt und so Bromwasserstoffsäure gebildet. Bromwasser z. B. dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird sauer unter Entwickelung von Sauerstoffgas, und leitet man Wasserdampf und Bromdampf durch eine weissglühende Porzellanröhre, so tritt ebenfalls ein Gemenge von Bromwasserstoffsäuregas und Sauerstoff auf (Bourson).

Sehr leicht erfolgt die Zersetzung des Wassers durch Brom bei Gegenwart von oxydirbaren Körpern (siehe unten).

Wenn man Bromnatrium oder Bromkalium mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, auf die Weise, wie man Chlornatrium mit dieser Säure behandelt, um Chlorwasserstoffsäuregas zu bereiten (Seite 377), so erhält man nicht reines Bromwasserstoffsäuregas, sondern ein Gemisch von Bromwasserstoffsäuregas, Bromdampf und Schwefligsäuregas, indem die concentrirte Schwefelsäure auf das freiwerdende Bromwasserstoffsäuregas zersetzend wirkt.

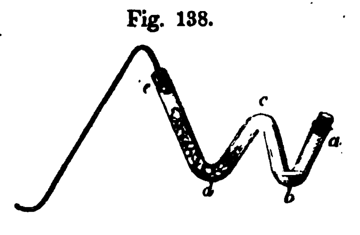
SO_3 und HBr geben SO_2 und HO und Br.

Wendet man anstatt der Schwefelsäure wasserhaltige Phosphorsäure an, so resultirt reines Bromwasserstoffsäuregas, weil die Phosphorsäure keinen Sauerstoff abgiebt (Berzelius).

Das gewöhnliche Verfahren zur Darstellung von Bromwasserstoffsäuregas gründet sich auf die Eigenschaft des Bromphosphors, sich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Bromwasserstoffsäure zu zersetzen:

PBr_3 und 3HO geben PO_3 und 3HBr.

Fig. 138.



Man benutzt meistens zur Darstellung den Fig. 138 abgebildeten Apparat, welcher aus einer an beiden Seiten offenen, dreimal gebogenen Röhre besteht. Nach *d* bringt man einige Phosphorstücke und füllt dann den Schenkel *de* mit kleinen, mit Wasser benetzten Stücken Glas an. Durch *a* giesst man das Brom

ein, welches sich in *b* ansammelt und verschliesst hierauf *a* mit einem Kork und *e* mit einem Kork, durch welchen ein Gasleitungsrohr geht. Eine einzige Kohle, die man mehr oder weniger der Biegung bei *b* nähert, genügt, das Brom zu verflüchtigen, welches dann in Dampfform zu dem Phosphor tritt und sich mit ihm verbindet. Der entstandene Bromphosphor wird aber in Berührung mit Wasser sogleich wieder zersetzt, wie vorhin angegeben; die phosphorige Säure bleibt in der Röhre, während die gasförmige Bromwasserstoffsäure entweicht. Sie muss über Quecksilber aufgefangen werden, da Wasser äusserst lösend wirkt; deshalb darf auch die Menge des Wassers in der Röhre nur sehr gering sein, indem die Säure sonst vollständig davon zurückgehalten wird (Regnault, kurzes Lehrbuch der Chemie, Seite 113).

Man hat auch vorgeschlagen, Brom und Phosphor mit einer geringen Menge Wasser in eine kleine Retorte oder einen kleinen Kolben zu geben und dieselben, wenn nöthig, gelinde zu erwärmen. Da sich aber Brom und Phosphor unter kräftiger Reaction verbinden, so kann hierbei eine gefährliche Explosion stattfinden. — Millon bringt 15 Bromkalium, 25 Brom und 2 Phosphor in kleinen Stücken in einen Kolben oder eine Gasentbindungsflasche; nach einigen Augenblicken beginnt die Entwickelung der Bromwasserstoffsäure mit solcher Heftigkeit, dass es nöthig sein kann, das Gefäss in kaltes Wasser zu stellen, um das Uebersteigen der Masse zu verhüten. Wenn die Entwickelung anfängt abzunehmen, befördert man dieselbe wieder durch gelindes Erwärmen.

Ein sehr einfaches und zweckmässiges Verfahren zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure scheint das neuerlichst von Mène angegebene zu sein. Man bringt nach demselben 6 Thle. schwefligsaures Natron, 3 Thle. Brom und 1 Thl. Wasser in einem Gasentbindungsgefässe zusammen, wo dann Entwickelung von Bromwasserstoffsäure erfolgt. Das Brom wirkt hier, wie gewöhnlich, durch Wasserzersetzung als Oxydationsmittel, es veranlasst die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure:

$$NaO, SO_2 \text{ und } HO \text{ und } Br \text{ geben } NaO, SO_3 \text{ und } HBr.$$

Anstatt des schwefligsauren Natrons kann, nach Gladstone, auch unterschwefligsaures Natron genommen werden, was in Rücksicht darauf, dass dies Salz häufiger im Handel vorkommt als jenes, erwünscht ist.

$$NaO, S_2O_2 \text{ und } HO \text{ und } Br \text{ geben: } NaO, SO_3 \text{ und } S \text{ und } HBr.$$

Das Bromwasserstoffsäuregas ist farblos, bildet an der Luft weisse Nebel, riecht wie Chlorwasserstoffsäuregas, schmeckt sauer und wird vom Wasser mit gleicher Begierde wie das Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt. Sein specifisches Gewicht ist, wie oben gesagt, 2,798, und es haben sich gleiche Volumina Bromdampf und Wasserstoffgas ohne Verdichtung zu Bromwasserstoffgas vereinigt. Durch eine Temperatur von — 73° wurde es von Faraday zu einer Flüssigkeit verdichtet, deren Tension bei dieser

Temperatur geringer war als eine Atmosphäre, und welche in noch grösserer Kälte krystallinisch erstarrte.

Chlorgas scheidet aus dem Bromwasserstoffsäuregase das Brom ab, indem Chlorwasserstoff entsteht; Kalium und mehrere andere Metalle entziehen ihm das Brom und lassen Wasserstoff zurück, so wie es im Allgemeinen sich in chemischer Hinsicht dem Chlorwasserstoffgase ganz analog verhält. Seine Zusammensetzung kann wie die des Chlorwasserstoffsäuregases ermittelt werden, nämlich durch Zersetzung des Gases mittelst Kaliums in einer Glasröhre (Seite 182).

Die wässerige Auflösung des Bromwasserstoffsäuregases, die flüssige Bromwasserstoffsäure, bereitet man entweder durch Einleiten des Gases in Wasser oder man ändert das Verfahren zur Darstellung des Gases so ab, dass durch Destillation die wässerige Säure erhalten wird. Man übergiesst z. B. Phosphor mit Wasser und setzt, nach und nach, um zu starke Erhitzung zu vermeiden, Brom hinzu, so dass eine Lösung von Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure entsteht und destillirt die erstere ab, nachdem der Phosphor vollständig verschwunden (Löwig). Auf ähnliche Weise lässt sich das Verfahren von Millon und Mène abändern.

Da verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzend auf die Bromwasserstoffsäure wirkt, so kann man auch durch Destillation von Bromkalium mit dieser Säure die flüssige Bromwasserstoffsäure darstellen. 1 Thl. Bromkalium, $^3/_4$ Thle. Schwefelsäure und 12 Thle. Wasser sollen nach Löwig genommen werden. — Glover lässt eine Lösung von Brombarium mit Schwefelsäure destilliren, die mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist.

Sehr zweckmässig bereitet man sich die flüssige Bromwasserstoffsäure durch Einwirkung des Broms auf Schwefelwasserstoff, aus welchem das Brom den Schwefel deplacirt (HS und Br geben: HBr und S). Man übergiesst eine kleine Menge Brom mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hinzu bis zur vollständigen Entfärbung. In der so entstandenen verdünnten Lösung von Bromwasserstoffsäure löst man wieder Brom, leitet von Neuem Schwefelwasserstoffgas hinein und wiederholt dies, bis die Lösung hinreichend concentrirt geworden. Da hierbei, wie Rammelsberg beobachtet hat, stets gleichzeitig etwas Schwefelsäure entsteht, so muss die so erhaltene Säure, um sie davon zu befreien, destillirt werden.

Die flüssige Bromwasserstoffsäure ist farblos, sehr sauer, raucht in concentrirtem Zustande und hält sich an der Luft ohne Zersetzung zu erleiden, und sowohl eine concentrirtere als auch eine verdünntere Säure kommen durch Erhitzen auf das specifische Gewicht 1,486, bei welchem sie bei 126° C. kocht und gegen 47 Proc. Brom enthält. Die Formel: HBr + 10 aq. fordert 47,3 Proc. Das specifische Gewicht des Dampfes dieses Hydrats ist 0,975, und das Volumen des Dampfes ist daher gleich der Summe der Volumina seiner Bestandtheile, das heisst, 4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Bromwasserstoffsäuregas und 20 Vol. (10 Aeq.-Vol.) Wasserdampf

liefern 24 Vol. dieses Dampfes (Seite 383). Durch Verdunstung in trockner Luft oder im Vacuo neben Aetzkali concentrirt sich dies Hydrat zu HBr + 9 aq. (Bineau, Pharmaceut. Centralblatt 1843, Seite 387).

Chlor zersetzt die flüssige Säure wie das Gas, es entsteht Chlorwasserstoffsäure und Brom wird frei. Mit Salpetersäure gemengt entsteht eine Art Königswasser, welches, wegen des Gehalts an freiem Brom, Gold und Platin auflöst. Brom löst sich in ihr in reichlicher Menge zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, welche als ein Wasserstoffsuperbromid betrachtet werden kann (Seite 393).

Wie schon oben gesagt, ist der chemische Charakter der Bromwasserstoffsäure im Allgemeinen ganz dem der Chlorwasserstoffsäure ähnlich; sie giebt mit Metallen: Brommetalle und Wasserstoff, mit basischen Oxyden: Brommetalle und Wasser, mit Superoxyden und manchen Säuren: Brommetalle, Wasser und Brom (Seite 354).

Brom und Sauerstoff. Das Brom kann eben so wenig, wie das Chlor, mit Sauerstoff direct verbunden werden, aber auf indirectem Wege lassen sich Verbindungen der beiden Elemente darstellen. Genau gekannt ist nur die der Chlorsäure entsprechende Bromsäure: BrO_5. Balard giebt an, dass Quecksilberoxyd auf Bromlösung ganz ähnlich wie auf Chlorlösung wirke, dass nämlich dabei unterbromige Säure gebildet werde. Für die Existenz dieser Säure spricht auch der Umstand, dass zuerst bleichende Flüssigkeiten entstehen, wenn man Brom in der Kälte zu Alkalilösungen giebt. Eine Ueberbromsäure, welche Löwig vermuthet hat, konnte von Rammelsberg nicht erhalten werden.

Bromsäure.

Formel: BrO_5 und Br_2O_5. — Aequivalent: 120 oder 1500. — In 100: Brom 66,6, Sauerstoff 33,3. —

Das Brom wirkt auf dieselbe Weise auf die Alkalien wie das Chlor; es entstehen bei Einwirkung von Brom auf Kalilauge, Barytwasser u. s. w. gleichzeitig 5 Aeq. Brommetall und 1 Aeq. Bromsäure-Salz.

$$6\,Br \text{ und } 6\,KaO \text{ geben } 5\,KaBr \text{ und } KaO, BrO_5.$$

Bringt man Brom zu einer concentrirten Auflösung von Kali oder Baryt, so bleiben das Bromkalium oder Brombarium in der Flüssigkeit, weil sie leicht löslich sind, und bromsaures Kali oder bromsaurer Baryt scheiden sich als krystallinisches Pulver aus, weil sie schwer löslich sind und können dann durch Umkrystallisiren völlig rein erhalten werden.

Die beste Methode zur Bereitung der Bromsäure ist die schon von Balard empfohlene, die Zerlegung des bromsauren Baryts durch Schwefelsäure. Der bromsaure Baryt wird auf eben erwähnte Weise oder dadurch erhalten, dass man eine concentrirte Auflösung von 10 Thln. bromsaurem Kali mit einer concentrirten Auflösung von 8 Thln. trocknem essigsaurem Baryt mischt (Rammelsberg). Man reibt den bromsauren Baryt zu einem möglichst feinen Pulver, übergiesst 100 Thle. desselben

mit einem Gemenge aus 24 Thln. des Schwefelsäurehydrats: HO, SO_3 und 240 Thln. Wasser und digerirt längere Zeit hindurch, in der Kälte oder doch nur in sehr gelinder Wärme, unter häufigem Umschütteln. Es gelingt nie, das Barytsalz vollständig zu zersetzen, die Bromsäure wird stets schwefelsäurehaltig und es ist deshalb erforderlich, zu derselben Barytwasser zu geben, so lange noch dadurch ein Niederschlag entsteht. Die concentrirte Lösung der Säure giesst man von dem schwefelsauren Baryt klar ab; man darf sie nicht filtriren, da sie durch Papier gelb gefärbt und zum Theil, unter Entwickelung von Brom, zersetzt wird.

Die von Löwig empfohlene Darstellung der Säure aus bromsaurem Kali und Kieselflusssäure gab Rammelsberg kein befriedigendes Resultat.

Die wasserhaltige Bromsäure ist eine farblose, bei grosser Concentration dickflüssige Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack. Sie wird schon bei 100° in Bromdampf und Sauerstoffgas zerlegt, ohne dass unzersetzte Säure übergeht (Rammelsberg). Salpetersäure wirkt nicht darauf, concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit etwas Bromdampf und Sauerstoffgas, in Folge der Erhitzung und Wasserentziehung. Desoxydirende Substanzen zersetzen sie im Allgemeinen mit Leichtigkeit. Schweflige Säure giebt damit: Schwefelsäure und Brom ($5\,SO_2$ und BrO_5 geben $5\,SO_3$ und Br). Schwefelwasserstoff giebt Schwefel, Brom und Wasser ($5\,HS$ und BrO_5 geben $5\,HO$ und $5\,S$ und Br). Bromwasserstoffsäure giebt: Wasser und Brom ($5\,HBr$ und BO_5 geben $5\,HO$ und $6\,Br$.) Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken auf ähnliche Weise. Aether und Weingeist werden durch dieselbe in Essigsäure verwandelt.

Die Darstellung des Kalisalzes und Barytsalzes der Säure ist oben mitgetheilt worden; die übrigen löslichen Salze werden direct aus Säure und Base (oder deren Kohlensäure-Salze) erhalten, die schwer löslichen durch wechselseitige Zersetzung. Zu den letzteren gehören das Silberoxyd-, das Bleioxyd-, das Quecksilberoxydul-Salz. Im Allgemeinen verhalten sich die Bromsäure-Salze wie die Salze der Chlorsäure, sie verpuffen mit brennbaren Körpern äusserst heftig, das bromsaure Ammoniak explodirt sogar mit der Zeit von selbst! (Rammelsberg). Die Salze mit stärkeren Basen hinterlassen beim Erhitzen Brommetall, indem Sauerstoff entweicht. Schwefelsäure entwickelt aus denselben Brom und Sauerstoff. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff zersetzen die Lösungen derselben auf ähnliche Weise wie die Lösung der Säure selbst.

Bromstickstoff.

Stickstoffsuperbromür: NBr_3. — Wenn man zu Chlorstickstoff, der mit etwas Wasser bedeckt ist, eine Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium tröpfelt, so ändert sich derselbe in eine dunkelrothe Flüssigkeit um, welche Bromstickstoff ist und die darüber stehende Flüssigkeit enthält Chlorkalium oder Chlornatrium (Millon). Die Eigenschaften des

Bromstickstoffs sind denen des Chlorstickstoffs ganz gleich, er ist eben so explosiv als dieser und hinsichtlich der Constitution gilt natürlich das ebenfalls, was bei dem Chlorstickstoff über dessen Constitution gesagt worden ist (Seite 428).

Bromschwefel.

Es ist wahrscheinlich, dass sich das Brom in denselben Verhältnissen mit dem Schwefel verbindet, wie das Chlor, aber der Umstand, dass der entstehende Bromschwefel sowohl Schwefel als Brom aufzulösen im Stande ist, macht die Darstellung der Verbindungen im Zustande völliger Reinheit unmöglich.

Durch Eintragen von Schwefel in Brom erhält man eine braunrothe ölige Auflösung, welche dem Chlorschwefel ähnlich riecht, an der Luft raucht, mit Wasser zusammengebracht Bromwasserstoff, Schwefel und schweflige Säure giebt und bei der Destillation ein bromreicheres Destillat liefert. Nach H. Rose absorbirt diese Auflösung wasserfreie Schwefelsäure und es entsteht eine destillirbare Verbindung vom Ansehen des Broms, wahrscheinlich ein Schwefelacibromid.

Bromselen.

Durch Auflösen von Selen in Brom resultirt eine braunrothe Masse welche an der Luft raucht und wie Chlorschwefel riecht. Beim Erhitzen wird dieselbe zum Theil zersetzt, zum Theil unverändert sublimirt. Wasser löst sie unter Bildung von seleniger Säure und Bromwasserstoffsäure und unter Ausscheidung von etwas Selen.

Chlorbrom.

Chlorgas wird vom Brom in beträchtlicher Menge absorbirt, es entsteht Chlorbrom, eine rothgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, welche röthlich gelbe Dämpfe giebt, im Wasser sich löst und stark bleichend wirkt. Lässt man, in der Nähe des Gefrierpunktes, zu mit Wasser bedecktem Brom Chlorgas treten, so bildet sich gelbes, blättrig krystallinisches Chlorbromhydrat. Schüttelt man die wässerige Lösung des Chlorbroms mit Aether, so nimmt dieser Brom auf und das Wasser enthält Salzsäure. Hierauf gründet sich die Anwendung des Aethers zur Scheidung des Broms.

Mit Alkalien zusammengebracht, giebt das Chlorbrom Bromsäure-Salz und Chlorür. Dies Verhalten hat Berzelius zur Scheidung und Bestimmung des Broms zu benutzen empfohlen. Ist nämlich in der Lösung einer Bromverbindung das Brom durch Chlorgas in Chlorbrom umgewandelt worden, so entstehen auf Zusatz von Kali: Chlorkalium und bromsaures Kali, und Silberlösung fällt dann daraus Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd. Wird dieser Niederschlag mit Barytwasser in der Kälte behandelt, so entsteht bromsaurer Baryt, welcher durch Wasser ausgezogen werden kann, und das Chlorsilber bleibt unzersetzt.

Jod.

Zeichen: J. — Aequivalent: 127 (126,88) oder 1586 (Marignac). — Gmelin hat 126 oder 1575. — Specifisches Gewicht des Dampfes, aus dem Aequivalente berechnet, 8,767 oder 7,930. — 2 Vol. Joddampf = 1 Aequivalent und Aeq.-Atom; also Aequivalentvolum 2. — 1 Vol. Joddampf = 1 Vol.-Atom (^{v}J = 793, wenn 1 Vol.-Atom Sauerstoff = 100).

Das Jod ist der dritte der Salzbilder (Halogene, Halyle). Während das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, und das Brom flüssig ist, ist das Jod bei gewöhnlicher Temperatur starr. Es verdampft weniger leicht als das Brom, sein Geruch ist deshalb weit weniger stark, er erinnert an den der unterchlorigen Säure. Sein Dampf hat eine prächtige violette Farbe und von dieser ist der Name abgeleitet (ἰώδης, veilchenfarben). In seinem chemischen Verhalten ist es das völlige Analogon von Chlor und Brom; sein Vereinigungsstreben ist schwächer als das des Broms und weit schwächer als das des Chlors; es wird daher sowohl durch Brom als auch durch Chlor aus seinen Verbindungen abgeschieden. Mit Stärkemehl (am besten verdünntem Stärkekleister) giebt es, im freien Zustande, eine prächtig blaue Verbindung und diese Reaction ist so empfindlich und charakteristisch, dass sie gewöhnlich zur Erkennung und zum Nachweisen desselben benutzt wird (siehe übrigens unten).

Das Jod begleitet, wie das Brom, das Chlor in dem Meerwasser; es findet sich darin als Jodnatrium oder Jodmagnesium. Während aber das Brom, wenn auch nicht in dem Meerwasser selbst, doch in der Mutterlauge vom Verdampfen desselben, mit grosser Leichtigkeit nachgewiesen und daraus gewonnen werden kann, ist es noch zweifelhaft, ob sich das Jod mit Sicherheit in dieser Mutterlauge nachweisen lässt, ohngeachtet die Erkennungsmittel für Jod weit empfindlicher sind als für Brom, ein Beweis, dass das Jod in weit geringerer Menge als das Brom im Meerwasser vorkommt*). Aber die Seepflanzen, namentlich die Seetange (Fucusarten) und die Algen assimiliren und concentriren so die Spuren von Jodverbindungen, welche im Meerwasser enthalten sind, und werden diese Pflanzen verbrannt, eingeäschert, so lässt sich in der Asche das Jod nicht allein leicht auffinden, sondern auch daraus gewinnen.

Schon vor der Entdeckung des Jods wurde die Einäscherung der Seepflanzen, besonders der Tange (*Fucus palmatus*, *vesiculosus*, *saccharinus*, *digitatus*) in Schottland und der Normandie in grosser Ausdehnung bewerkstelligt. Die erhaltene, wegen des Vorkommens von schmelzbaren

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass bei der Fabrikation des Broms aus der Mutterlauge des Meerwassers, so viel ich weiss, das Auftreten von Jod nie bemerkt worden ist.

Salzen gesinterte oder geschmolzene Asche dieser Pflanzen, welche in Schottland den Namen Kelp, in der Normandie den Namen Varec führt, war nämlich zu jener Zeit ein Material für die Bereitung von kohlensaurem Natron, war eine sogenannte Soda. Jetzt, wo man bessere Quellen des kohlensauren Natrons kennen gelernt hat, sind Varec und Kelp kein Material mehr für die Darstellung dieses Salzes, aber sie sind nunmehr wichtig als die einzigen Quellen für Jod und werden jetzt auch auf Kalisalze verarbeitet. In der Mutterlauge des Varecs entdeckte Courtois in Paris im Jahre 1811 das Jod.

Von den Seegewächsen, deren Jodgehalt, weil sie als Medicamente angewandt werden, Beachtung verdient, sind zu nennen: das Carragaheen oder irländische Perlmoos (*Chondrus crispus*, *Fucus crispus*) und das Wurmmoos, Helmintochorton, ein Gemisch verschiedener Algen.

Auch die Seethiere assimiliren das Jod des Meerwassers. Bemerkenswerth ist das Vorkommen desselben in den Meerschwämmen, den Häringen, den Schalen der Seekrebse, Seesterne u. s. w. (Landerer; Pharmac. Centralblatt 1846, S. 592), dem Thrane von *Gadus morrhua* und anderen Gadusarten, dem Leberthrane.

Wie in dem Meerwasser sind auch in den Soolwassern (Salzquellen) und in vielen Mineralwässern die Chlor- und Brom-Verbindungen wahrscheinlich immer von Jod-Verbindungen begleitet und öfters finden sich dieselben in nachweisbarer Menge. Besonders reich an Jod ist die Adelheidsquelle zu Heilbronn in Baiern, deren Wasser deshalb ein sehr geschätztes Mineralwasser ist; das Jod lässt sich darin mit Leichtigkeit unmittelbar durch Reagentien erkennen.

In den Gesteinen und Erzen hat man das Jod bis jetzt verhältnissmässig selten aufgefunden oder vielmehr aufgesucht; ein Silbererz von Albaradon in Mexico enthielt Jodsilber und Spuren von Jod sind in den Schlesischen Zinkerzen erkannt worden.

Wenn in einem Lehrbuche der Chemie das Vorkommen eines Elementes besprochen wird, so pflegt meistens nur angeführt zu werden, wo und in welchen Verbindungen sich das Element in grösserer Menge findet, und besonders das für die Gewinnung des Elementes oder das aus einer anderen Ursache wichtige und interessante Vorkommen hervorgehoben zu werden. Man darf indessen nicht vergessen, dass viele Elemente, vielleicht alle, äusserst verbreitet sind, fast überall angetroffen werden, wo die Eigenschaften derselben dem Vorkommen nicht entgegenstehen. So giebt es vielleicht kein Krümchen Erde auf unserem Planeten, in welchem nicht wenigstens eine Spur einer Eisenverbindung enthalten wäre *). Es leuchtet ein, dass das Auffinden solcher äusserst geringen Mengen von Elementen Hand in Hand geht mit den Fortschritten der analytischen Chemie und dass diejenigen Elemente am leichtesten überall zu erkennen sind, für welche wir ausgezeichnet empfindliche Erkennungs-

*) Man darf vielleicht dasselbe vom Kupfer sagen (siehe Anmerkung auf S. 340).

mittel (Reagentien) haben. Dies ist nun z. B. mit dem Jod der Fall und die Untersuchungen der letzten Jahre haben dasselbe daher da nachgewiesen, wo man es früher nicht vermuthete. Chatin fand es in der atmosphärischen Luft (in Paris in 4000 Liter Luft $^1/_{5000}$ Milligramm), im Thau und Regenwasser (in Paris in 10 Liter Regenwasser $^1/_5$ bis $^1/_2$ Milligramm; Pharmac. Centralblatt 1851, S. 685), in der Ackererde, im den meisten süssen Wassern, besonders denjenigen, welche arm sind an Kalk und Magnesia, in den Süsswasserpflanzen (*Nasturtium*, *Phellandrium*, *Acorus Calamus*, *Veronica Beccabunga*, *Arundo Phragmites* u. s. w.; Pharmac. Centralblatt 1850, S. 362), in den Süsswasserthieren (Blutegeln, Krebsen, Gründlingen u. s. w.), im Weine, in der Milch, in den Eiern (Pharmac. Centralblatt 1850, S. 730). Auch in dem Torfe, in den Steinkohlen, ja selbst in dem Graphit ist es nachgewiesen worden; so fand Bussy in dem ammoniakalischen Wasser aus einer Gasfabrik, im Kilogramm 0,16 Grm. Jod, eine sehr bedeutende Menge! (Pharmac. Centralblatt 1850, S. 476). In der Pottasche aus Rübenmelasse erkannte Leidenfrost das Jod (Pharmac. Centralblatt 1850, S. 695) *), und in der gewöhnlichen Pottasche wurde es schon früher von Preuss gefunden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 75, S. 66). Man darf hiernach wohl sagen, Jod findet sich fast überall.

Der grösste Theil des in den Handel kommenden Jods wird zu Glasgow in Schottland aus dem Kelp der Westküsten von Irland und den westlichen Inseln von Schottland dargestellt. Die von den Wellen auf den Strand geworfenen Seepflanzen werden gesammelt, getrocknet und dann in einer flachen Grube verbrannt, in welcher sich die Asche anhäuft und schmilzt, da sie aus schmelzbaren Salzen besteht. Die in Stücken zerschlagene Masse ist der Kelp. Derselbe ist nicht immer gleich reich an Jod. Nach Whitelaw liefern die langen elastischen Stämme vom *Fucus palmatus* das meiste Jod, und der aus dieser Pflanze dargestellte Kelp ist leicht an den verkohlten Stämmen der Pflanze zu erkennen, die sich immer darin finden. Eine hohe Temperatur bei der Darstellung des Kelps, welche die Menge des kohlensauren Natrons vermehrt, vermindert die Menge des Jods, weil das Jodnatrium in lebhafter Rothglühhitze sich verflüchtigt. In dem Kelp, in welchem am meisten Jod vorkommt, findet sich im Allgemeinen auch die grösste Menge Chlorkalium, und auf diese zwei Producte verarbeitet man den Kelp jetzt vorzugsweise, während er früher auch als Quelle von kohlensaurem Natron betrachtet wurde (s. oben).

Der in kleine Stücken zerbrochene Kelp wird mit Wasser ausgelaugt, welches ohngefähr 50 Proc. Salze auszieht. Die Lauge wird in einer offenen Pfanne verdampft. Wenn sie eine gewisse Concentration erreicht hat, scheiden sich Natronsalze aus, namentlich: Kochsalz, kohlensaures

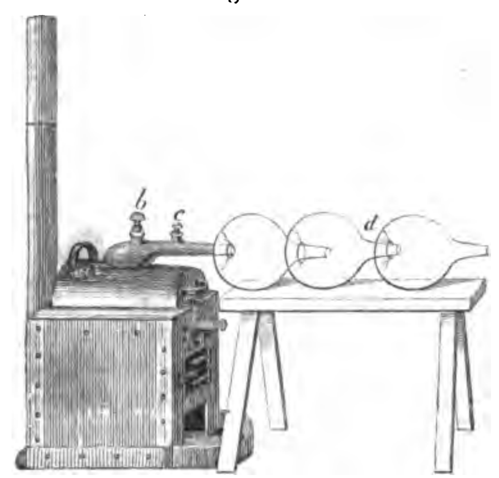
---

*) Siehe auch noch Pharmac. Centralblatt 1852, S. 96, 139 u. 256. Ich habe immer das Centralblatt citirt, weil es von allen Journalen am Vollständigsten das neuentdeckte Vorkommen des Jods mittheilt.

und schwefelsaures Natron, welche mittelst einer Schaufel, die wie ein Durchschlag durchlöchert ist, entfernt werden. Hierauf lässt man die Flüssigkeit in eine flache Pfanne ab, in welcher sich beim Abkühlen eine Rinde von Chlorkaliumkrystallen bildet. Man wiederholt diese Operationen mit der Mutterlauge dieser Krystalle, so lange dieselbe noch Salze giebt. Es bleibt eine stark gefärbte Lauge zurück, welche das Jod, wie man glaubt, als Jodnatrium, aber ausserdem noch eine grosse Menge anderer Salze enthält; sie wird die Jodlauge genannt.

Zu dieser Jodlauge giebt man allmälig so viel Schwefelsäure hinzu, dass sie stark sauer wird. Es entweichen hierbei Kohlensäuregas, Schwefelwasserstoffgas, Schwefligsäuregas und es setzt sich Schwefel ab (aus der unterschwefligen Säure). Nachdem die Lauge so vorbereitet einen Tag oder zwei Tage gestanden hat, wobei Glaubersalz auskrystallisirt, erhitzt man sie mit Braunstein, um das Jod abzuscheiden.

Fig. 139.



Diese Operation wird in einer bleiernen Retorte *a* (Fig. 139) vorgenommen, welche die Gestalt eines Cylinders besitzt, und welche in einem, durch schwaches Feuer erwärmten Sandbade liegt. Die Retorte hat eine grössere Oeffnung, auf die ein Aufsatz *b c*, welcher dem Helme einer Destillirblase gleicht, gesteckt und mit Thon lutirt wird. In diesem Helme selbst befinden sich zwei Oeffnungen, eine grössere *b*, eine kleinere *c*, welche beide durch bleierne Stöpsel verschlossen sind. Gläserne Ballons *d*, welche auf die gezeichnete Weise mit einander verbunden und lutirt sind, werden als Condensatoren benutzt.

Wenn die Lauge in der Retorte bis auf ohngefähr 60° C. erwärmt ist, schüttet man den Braunstein in dieselbe und lutirt den Helm *b c* auf. Joddämpfe entwickeln sich sofort und gehen in die Ballons über, wo sie sich verdichten. Man beobachtet den Process der Entwickelung, indem man von Zeit zu Zeit den Stöpsel *c* öffnet. Wenn es nöthig scheint, giebt man durch *b* noch Schwefelsäure oder Braunstein hinzu.

Der Erfolg des Processes hängt vorzüglich von einer gehörig langsamen Leitung desselben, durch sehr mässiges Erwärmen, ab, was leichter bei grösseren als bei kleineren Mengen auszuführen ist. Es ent-

wickelt sich beim Verarbeiten kleinerer Massen auch Chlor neben Jod, welches letztere dann in Verbindung mit Chlor als Chlorjod in scharfen Dämpfen entweicht und also verloren geht; bei der fabrikmässigen Bereitung des Jods kann dieser Uebelstand vermieden werden, wenn man die Temperatur nicht über 100° C. steigert *). Oft geht mit dem Jod zugleich etwas Jodcyanid über, welches sich, da es flüchtiger als jenes ist, in den entferntesten Ballons in Gestalt weisser biegsamer, nadelförmiger Krystalle verdichtet (Graham).

Das Auftreten des Jods beim Erhitzen der Jodlauge mit Schwefelsäure und Braunstein bedarf kaum einer Erläuterung. Wenn die Jodlauge mit Schwefelsäure versetzt wird, so macht diese in derselben Jodwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure frei. Auf Zusatz von Mangansuperoxyd wird nun entweder, in nicht zu hoher Temperatur, vorzüglich die Jodwasserstoffsäure zerlegt, indem der Wasserstoff derselben mit 1 Aeq. Sauerstoff des Superoxyds Wasser bildet, oder aber es wird zuerst die Chlorwasserstoffsäure durch den Sauerstoff des Superoxyds zerlegt und das freiwerdende Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff des Jodwasserstoffs und setzt dadurch das Jod in Freiheit (vergleiche bei Brom Seite 439).

Wenn man die Jodlauge mit einem grösseren Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt, so erhält man beim Erwärmen ebenfalls Jod, ohne dass man nöthig hat, Braunstein hinzuzufügen; der Wasserstoff wird in diesem Falle der Jodwasserstoffsäure durch den Sauerstoff der Schwefelsäure entzogen, welche zum Theil dadurch in schweflige Säure verwandelt wird. Diese Art und Weise der Abscheidung des Jods ist indess nicht zu empfehlen, da die schweflige Säure und das Jod, wenn sie in der Vorlage mit Wasser zusammentreffen, Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure geben. Die Gegenwart des Jods in der Jodlauge kann man aber dadurch nachweisen, dass man diese schnell mit dem gleichen Volumen Vitriolöl mischt, wobei sich violette Joddämpfe zeigen.

Auch in Frankreich wird aus der Asche von Seepflanzen, dem Varec, Jod gewonnen. Man laugt den Varec aus und scheidet aus der Lauge so viel wie möglich, durch Eindampfen und Krystallisation, die Salze (Kochsalz, schwefelsaures Kali und Chlorkalium). Durch die Mutterlauge leitet man dann, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert, aufgekocht und durch Absetzen geklärt ist, sehr vorsichtig Chlorgas, nicht mehr als eben zur Fällung des Jods erforderlich ist, lässt dies ablagern, sammelt es in konischen Thongefässen, macht es trocken und unterwirft es dann einer Sublimation aus Retorten, die ganz im Sande liegen und deren kurzer, weiter Hals in Gefässe von Steinzeug mündet, welche als Vorlagen dienen. Die nach der Fällung des Jods bleibende Lauge wird

*) Auf das Vorkommen von Brom in der Jodlauge ist keine Rücksicht genommen; enthält die Lauge Bromüre, so wird Brom vor dem Chlor frei werden und sich Bromjod bilden.

zur Trockne eingedampft und dann mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, um daraus das Brom zu gewinnen. Man bringt dabei in die Vorlagen Wasser oder concentrirte Schwefelsäure, unter denen sich das Brom ansammelt (Payen, Gewerbschemie, deutsch von Fehling). Frankreich soll aus dem Varec jährlich 3500 Kilogr. Jod und 250 Kilogr. Brom liefern.

Sowohl bei der Destillation der Jodlauge mit Schwefelsäure und Braunstein, als auch bei der Behandlung derselben mit Chlorgas ist die Möglichkeit eines Verlustes an Jod, durch Bildung von Bromjod oder Chlorjod, vorhanden. Aus diesem Grunde verdienen diejenigen Methoden der Abscheidung des Jods mehr Beachtung als ihnen bislang geworden ist, bei denen das Jod zunächst als eine unlösliche Verbindung, durch Fällungsmittel gefällt wird, welche auf die Bromüre und Chlorüre nicht wirken. Besonders erscheint die von Serullas zuerst vorgeschlagene Fällung als Kupferjodür sehr empfehlenswerth. Giebt man zu der Jodlauge eine Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thl. Eisenvitriol, so scheidet sich das Jod als unlösliches Kupferjodür vollständig aus, welches durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Braunstein allein, reines Jod liefert:

Cu_2J und $2\,MnO_2$ und $4\,SO_3$ geben: $2\,(CuO, SO_3)$ und $2\,(MnO, SO_3)$ und J
oder: Cu_2J und $3\,MnO_2$ geben: $2\,CuO$ und MnO, Mn_2O_3 und J.

Anstatt das Kupferoxydsalz (den Kupfervitriol) durch Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) zu Oxydulsalz zu desoxydiren, lässt sich auch die Desoxydation durch schweflige Säure bewerkstelligen. Man leitet durch die Mutterlauge Schwefligsäuregas, bis sie danach riecht, oder versetzt sie, nachdem sie durch Schwefelsäure angesäuert, mit schwefligsaurem Natron und giebt dann die Kupfervitriollösung hinzu, welche man ebenfalls noch mit schwefligsaurem Natron vermischen kann (Persoz). Auch metallisches Eisen (Eisenfeile) ist zur Desoxydation anwendbar. Von noch anderen Fällungsmitteln wird unten die Rede sein.

Wenn es sich darum handelt, aus den Seepflanzen nur das Jod, nicht gleichzeitig die Kalisalze zu gewinnen, so erscheint die Einäscherung derselben, die Verwandlung in Kelp oder Varec nicht zweckmässig, da offenbar dabei ein nicht unbeträchtlicher Theil der Jodverbindung verflüchtigt oder zersetzt wird*). Nach Kemp lässt sich aus denselben, ohne Verbrennung, das Jod auf folgende Weise abscheiden (Pharm. Centralblatt. 1850. S. 716). Man bringt die Tange, nachdem die dicken Theile derselben, die Stämme und Stiele, durch eine Schneidemaschine zerschnitten worden, in Fässer, welche unten über dem Boden mit einem Hahne versehen sind. Zuerst läuft das anhängende Meerwasser ab, bald aber tritt ein Zersetzungsprocess, eine Art Gährung ein, und die ablaufende Flüssigkeit wird jodhaltig. Die Pflanzen lösen sich allmälig

*) Aeschert man eine Seepflanze, z. B. Carragaheen, bei hoher Temperatur ein, so findet man in der Asche keine Spur Jod.

zu einem Brei auf, den man auspresst, nachdem er zweckmässig vorher mit etwas Kalk vermischt worden. Aus der so erhaltenen jodhaltigen Flüssigkeit fällt Kemp nun das Jod durch bleioxydhaltiges Stärkemehl, welches man durch Uebergiessen von Kartoffelstärkemehl mit Bleizuckerlösung bereitet, zu der so viel Ammoniak gegeben ist, dass sie das basische Bleisalz: 3 PbO, $C_4O_3O_3$ (drittelessigsaures Bleioxyd) enthält. Man versetzt die jodhaltige Flüssigkeit zunächst mit so viel Salzsäure, dass deutlich saure Reaction sich zeigt, fügt hierauf Chlorkalk in hinreichender, aber nicht überschüssiger Menge hinzu, um das Jod frei zu machen und rührt dann die Bleistärke ein, bis sich dieselbe nicht mehr blau färbt. Die gewonnene, ausgewaschene, jodhaltige Bleistärke wird zur weiteren Verarbeitung an die Jodfabrikanten verkauft. Das Jod lässt sich derselben durch Behandlung mit schwefliger Säure entziehen, welche Jodwasserstoffsäure bildet oder man mengt dieselbe mit Kalkhydrat, trocknet und äschert das Gemenge bei möglichst niederer Temperatur ein und gewinnt aus dem Rückstande das Jod auf irgend eine der oben mitgetheilten Methoden. Die bei dieser Darstellung des Jods aus den Seepflanzen bleibenden Presskuchen enthalten noch Jod, sie können, nach dem Trocknen, erst als Brennmaterial benutzt werden und die Asche kann dann ebenfalls auf Jod verarbeitet werden. (Ueber die Methode von Beche, das Jod aus jodhaltigen Flüssigkeiten zu gewinnen, siehe Pharm. Centralblatt 1851. S. 718).

Das Jod kommt in dem Handel in schwarzgrauen, metallglänzenden, krystallinischen Blättchen vor. Es ist äusserst weich, so dass man beim Zerreiben desselben kein knirschendes Geräusch hört. Sein specifisches Gewicht ist bedeutend, nämlich 4,948. Bei 107° C. schmilzt es und bei 180° C. siedet es. Der Dampf hat, wie schon oben gesagt, eine prächtig violette Farbe, die sehr schön zu bemerken ist, wenn man ohngefähr ein halbes Quentchen Jod auf einen heissen Stein wirft, die man aber gewöhnlich durch Erhitzen einer zugeschmolzenen, ein wenig Jod enthaltenden Röhre zu zeigen pflegt. Es ist hierbei erforderlich, die ganze Röhre zu erhitzen, weil sich der Joddampf an kälteren Stellen vollständig zu starrem Jod verdichtet. Das Jod gehört zu den sehr leicht sublimirbaren Körpern. Der Joddampf ist der schwerste von allen bekannten Dämpfen, sein specifisches Gewicht ist nämlich, nach Dumas' Versuchen, 8,716, nach der Berechnung aus dem Aequivalente: 8,707.

Ohngeachtet des hohen Siedepunktes verdampft das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft ziemlich rasch und zwar schneller, wenn es feucht ist. Es riecht eigenthümlich, der Geruch erinnert entfernt an den der unterchlorigen Säure. Der Geschmack ist herbe scharf; es wirkt sehr energisch, als ätzendes Gift auf den Organismus, in sehr geringen Gaben übt es eine specifische Wirkung auf das Drüsensystem aus (siehe unten). Die Haut wird davon braun gefärbt, die Färbung verschwindet aber nach einigen Stunden.

Das Jod ist nur im krystallisirten Zustande gekannt und seine Kry-

stallisationsneigung ist sehr gross. Nach dem Schmelzen erstarrend, wird es krystallinisch und bei Verdichtung seines Dampfes tritt es ebenfalls krystallisirt auf. Die Krystallform ist ein Octaëder mit rhomboidaler Basis (2- und 2gliedrig). Meistens erscheinen die Krystalle als dünne geschobene Tafeln, die besonders schön und gross erhalten werden, wenn man grössere Mengen von Jod in einer mit einer Glastafel bedeckten grossen Porzellanschale vorsichtig der Sublimation unterwirft (raffinirtes Jod). Bei sehr langsamer Sublimation in niederer Temperatur entstehen ausgebildete aber kleine Krystalle, z. B. wenn sich *Ferrum jodatum saccharatum* in einem halbgefüllten Glase allmälig zersetzt. Auch aus der Auflösung des Jods in Jodwasserstoffsäure, wie sie sich durch allmälige Zersetzung der Säure bei Luftzutritt bildet, schiessen vollkommen ausgebildete Krystalle an.

Von Wasser wird das Jod nur in geringer Menge aufgelöst; die Angaben über die Löslichkeit weichen sehr ab. Nach Gay-Lussac nimmt Wasser nur $^1/_{7000}$ Jod auf, nach Jacquelain $^1/_{500}$ bei 20° C.*) Die Lösung, das Jodwasser, hat eine braungelbe Farbe; sie giebt nicht, wie das Chlorwasser, im Sonnenlichte Sauerstoff aus und wirkt nicht bleichend; sie wird nach längerer Zeit farblos und enthält dann Jodwasserstoffsäure. Das Jod bildet nicht, wie Chlor und Brom, mit Wasser in der Nähe des Gefrierpunktes ein Hydrat. Wasser, welches Salze enthält, namentlich Salmiak und salpetersaures Ammoniak, löst Jod weit reichlicher als reines Wasser, und die wässerigen Lösungen von Jodüren und Jodwasserstoffsäure nehmen es in sehr bedeutender Menge auf. Auch Alkohol, Weingeist und Aether lösen es leicht zu dunkelbraunen Lösungen auf (Jodtinctur, siehe unten). Höchst ausgezeichnete Lösungsmittel für dasselbe sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Trägt man Jod in Chloroform ein, so entsteht eine braune Lösung, schüttelt man diese Lösung aber mit Wasser, so wird sie schön roth**). Der Schwefelkohlenstoff löst das Jod mit höcht intensiver prächtig violetter Farbe. Die Intensität der Färbung ist so ausserordentlich stark, dass der Schwefelkohlenstoff dadurch unter Umständen zu dem allerempfindlichsten Erkennungsmittel des Jods wird. Bei höchst geringen Mengen von Jod ist die Färbung rosenroth (siehe unten). Steinöl löst das Jod ebenfalls mit rother Farbe auf.

Seinem chemischen Charakter nach ist das Jod, wie schon mehrmals angedeutet, das Analogon von Chlor und Brom, nur ist sein Vereinigungsstreben zu den Elementen und deshalb seine Wirkung auf die verschiedenen Körper, im Allgemeinen schwächer. Es verbindet sich direct mit Phosphor, mit Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle (Jodüre und Jodide) zeichnen sich häufig durch eine schöne Farbe aus. Zu den unlöslichen oder schwerlöslichen, welche daher durch Wechselzersetzung

*) Herr Bosse, Assistent in meinem Laboratorium, fand die Löslichkeit bei 15° C. $^1/_{3800}$.

**) Ich kann keine Erklärung dieser Erscheinung geben. O.

erhalten werden können, gehören Jodsilber (gelblich), Jodblei (gelb), Jodquecksilber (Jodür: gelbgrün, Jodid: scharlachroth), Jodpalladium (schwarz), Kupferjodür (weiss). Die löslichen lassen sich entweder direct durch Zusammenbringen von Metall, Jod und Wasser (so z. B. Eisenjodür, Zinkjodür) oder durch Auflösen von Metalloxyden, resp. deren Kohlensäure-Salzen, in Jodwasserstoffsäure darstellen und die der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle entstehen auch, neben Jodsäure-Salzen, wenn man Jod in die Lösung der alkalischen Basen einträgt: z. B.

$$6\,KaO \text{ und } 6\,J \text{ geben: } 5\,KaJ \text{ und } KaO, JO_5.$$

Aus allen Jodüren und Jodiden wird das Jod durch Brom und Chlor abgeschieden und wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser lässt es sich selbst aus den Auflösungen der Jodüre und Jodide durch Chlor ausfällen. Ein Uebermaass von Chlor ist bei der Abscheidung stets zu vermeiden, weil sonst Chlorjod entsteht. Auch Untersalpetersäure und salpetrige Säure machen das Jod aus seinen Verbindungen frei und ihre bequemste Form zur Verwendung für diesen Zweck ist die Auflösung der sogenannten Krystalle der Bleikammern in Schwefelsäure (Otto). Concentrirte Schwefelsäure entwickelt ebenfalls Jod aus den Jodmetallen, weil die zuerst entstehende Jodwasserstoffsäure sich mit der Schwefelsäure zersetzt (siehe Jodwasserstoffsäure).

Jod und viele Verbindungen desselben sind äusserst zu schätzende Arzneimittel. Coindet in Genf wandte das Jod zuerst mit Erfolg als Mittel gegen den Kropf an und seitdem hat sich gezeigt, dass die meisten Mineralwässer und Heilmittel, welche wegen ihrer Eigenschaft, den Kropf zu heilen, berühmt sind, Jodverbindungen enthalten. Boussingault hat schlagende Bestätigungen der Wirksamkeit des Jods bei dieser Krankheit, in seinen Berichten über die jodhaltigen Mineralwässer der Anden, geliefert und Chatin und Andere haben neuerlichst sogar die Behauptung ausgesprochen, dass der Mangel einer gewissen Menge von Jod in der Luft und im Wasser die Ursache des Kropfes sei (Pharm. Centralb. 1851. S. 959. Vergleiche dagegen 1852. S. 139 und 236). Das Jod hat eine specifische Wirkung, indem es die Absorption der Drüsenanschwellungen herbeiführt; auch als tonisches Mittel wird es verordnet. Im freien Zustande wirkt es äusserst heroisch und muss es daher mit grösster Vorsicht und in sehr kleinen Dosen gegeben werden, aber Jodkalium und Jodnatrium wirken selbst in grossen Gaben nicht giftig und auch das Jod-Stärkemehl, worin doch das Jod nur sehr locker gebunden ist, ist kein stark wirkendes Mittel.

Die officinelle Jodtinctur (*Tinctura Jodi*) ist die Auflösung des Jods in Weingeist. Dieselbe darf nicht lange Zeit vorräthig gehalten werden, weil sich darin, durch Zersetzung des Alkohols sehr bald Jodwasserstoffsäure in reichlicher Menge bildet. Schüttelt man die Jodtinctur mit Kupferfeilspähnen, so entziehen ihr diese das Jod, indem Kupferjodür entsteht und die Jodwasserstoffsäure bleibt in der Flüssigkeit zurück und ist schon an der Reaction auf Lackmuspapier zu erkennen (Herzog).

Zweckmässiger wird aber das freie Jod als Auflösung in Jodkalium angewandt, weil diese nicht, wie die Jodtinctur, beim Verdünnen mit Wasser das Jod fallen lässt. Eine Auflösung, welche in einer Unze Wasser 30 Gran Jodkalium und 20 Gran Jod enthält, ist als Lugols Jodauflösung bekannt. In neuerer Zeit wird die lösliche Jodstärke (richtiger Joddextrin) sehr empfohlen. Anstatt der Vorschriften, welche man zur Darstellung derselben gegeben hat (Pharm. Centralbl. 1851. S. 457), dürfte die Vorschrift, eine bestimmte Menge von Jod in einer Lösung von Dextrin aufzulösen, die bequemste und sicherste sein.

Eine interessante und ausgedehnte Anwendung erleidet das Jod bekanntlich bei der Darstellung der Daguerre'schen und photographischen Bilder.

Freies Jod wird in einer Flüssigkeit, selbst wenn es in äusserst geringer Menge vorkommt, durch verschiedene Reagentien mit Sicherheit erkannt und da man aus den Jodüren das Jod mit grosser Leichtigkeit in Freiheit setzen kann, so sind die Reagentien auf freies Jod auch als Reagentien auf Jodverbindungen zu betrachten. Wie schon oben S. 452 angedeutet, wird eine Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, durch Zusatz von verdünntem Stärkekleister blau gefärbt, und schüttelt man eine, freies Jod enthaltende Flüssigkeit mit so viel Schwefelkohlenstoff und Chloroform, dass etwas davon ungelöst bleibt, so nehmen diese das Jod auf und es lagern sich mehr oder weniger tief roth gefärbte Tropfen ab. Zum Freimachen des Jods in den auf Jod zu prüfenden Flüssigkeiten habe ich schon in der vorigen Auflage des Werkes die Untersalpetersäure empfohlen, nämlich die Lösung derselben in Schwefelsäure, das früher sogenannte schwefelsaure Stickstoffoxyd (Seite 287) und die Zweckmässigkeit dieser Säure, oder was dasselbe, der salpetrigen Säure ist neuerlichst mehrfach bestätigt worden. Man vermischt die zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Stärkelösung und fügt dann vorsichtig, mittelst eines dünnen Glasstabes, die untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure hinzu, wo dann, wenn Jod in auf diese Weise erkennbarer Menge vorhanden, die bekannte blaue Färbung eintritt. Will man mit Schwefelkohlenstoff prüfen, so giebt man die Flüssigkeit in eine Glasröhre, fügt eine Spur der untersalpetersäurehaltigen Schwefelsäure hinzu, rührt um, tröpfelt dann ein Paar Tropfen Schwefelkohlenstoff ein und schüttelt nun tüchtig. Ist Jod in nachweisbarer Menge vorhanden, so erscheinen die Tropfen des sich ablagernden Schwefelkohlenstoffs roth oder röthlich. Wie wohl kaum gesagt zu werden braucht, ist es sowohl für die Prüfung mit Stärkemehl als auch mit Schwefelkohlenstoff erforderlich, dass die zu prüfende Flüssigkeit nach dem Zusatz der untersalpetersäurehaltigen Schwefelsäure eine schwach saure Reaction zeige. Anstatt der untersalpetersäurehaltigen Schwefelsäure kann auch rothe rauchende Salpetersäure genommen werden, in welcher natürlich die Untersalpetersäure ebenfalls das Wirksame ist, sie ist aber nicht so bequem und sicher in der Anwendung, besser ist schon das Gemisch aus rother Salpetersäure und Schwefelsäure. Salpetrig-

saures Kali, welches der schwach angesäuerten Flüssigkeit zugesetzt wird, hat vor dem von mir empfohlenen Mittel keinen Vorzug; dasselbe muss ich auch vom Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd sagen. Chlorwasser, das früher vorzüglich angewandt wurde, bietet eben so wenig Vortheile dar und hat so bedeutende Nachtheile im Gefolge, dass es wohl von Niemandem mehr benutzt werden dürfte. Der geringste Ueberschuss desselben vernichtet die Reaction, was bei der Untersalpetersäure nicht der Fall. Durch vorsichtiges Zugeben von desoxydirenden Substanzen, z. B. von Schwefelwasserstoffwasser und schwefliger Säure, lässt sich übrigens die Reaction wieder hervorrufen. Besonders empfiehlt sich die Untersalpetersäure noch dadurch, dass sie nicht, wie das Chlor, auf Bromüre wirkt; man kann durch dieselbe in einer Flüssigkeit das Jod frei machen, dies hierauf, durch Schütteln mit Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entfernen und dieselbe dann auf Brom prüfen (Seite 442). Salpetersäure, welche ebenfalls zum Freimachen des Jods empfohlen, wirkt nur wenn sie Untersalpetersäure enthält*).

---

*) Es ist bemerkenswerth, wie sehr die Angaben über die Empfindlichkeit des Stärkemehls (Stärkekleisters) als Reagens auf Jod differiren. Während an dem einen Orte gesagt wird, dass die blaue Färbung in einer Flüssigkeit noch bei $1/50000$ Gehalt an Jod deutlich sichtbar sei (Chem. Wörterb. Artikel Jodstärke), findet man an einem anderen Orte die Gränze der Erkennbarkeit bei $1/100000000$, sage bei ein Hundert Millionstel gestellt!!! (Pharm. Centralbl. 1851. S. 694). Dazwischen liegende Zahlen, z. B. $1/500000$ oder $1/1000000$ finden sich natürlich ebenfalls häufig. Ich habe in diesen Tagen, um zu einem eigenen Urtheile zu kommen, zahlreiche Versuche über die Erkennung des Jods angestellt, ohne aber ans Ende gelangen zu können. In einer Lösung, welche eine, $1/800000$ Jod entsprechende Menge von Jodkalium enthielt, liess sich durch Stärkelösung und untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure (diese gab, wie oben angeführt, stets bessere Resultate als die übrigen Mittel zum Freimachen des Jods) das Jod noch mit Sicherheit erkennen, wenn nicht zu wenig von der Lösung genommen wurde, die Schicht derselben also nicht zu dünn war. Die Färbung war nicht blau, sondern röthlich. $1/400000$ Jod auf diese Weise zu erkennen, war rein unmöglich. Eine Lösung, welche ein Millionstel Jod als Jodkalium enthielt, gab mit Schwefelkohlenstoff völlig deutliche Reaction auf Jod, wenn 2 bis 3 CC., also Grammen zur Prüfung genommen wurden. Dies war noch nicht die Grenze der Erkennbarkeit. Hiernach erscheint der Schwefelkohlenstoff als ein weit empfehlenswertheres Reagens auf Jod als die Stärkeflüssigkeit. Dem ist aber nur bedingt so. Man bedarf für den Versuch mit Schwefelkohlenstoff ein gewisses grösseres Volumen Flüssigkeit; wird dies Volumen eingedampft, so concentrirt sich der Jodgehalt und im Rückstand kann man dann auch durch Stärke das Jod erkennen. Als ich z. B. 3 CC. der Lösung, welche ein Millionstel Jod enthielt, zuletzt unter Zusatz von einem kleinen Tropfen Stärkelösung, in einem kleinen Porzellanschälchen eindampfte, bis nur noch ein feuchter Anflug auf dem Schälchen blieb, so erschien in diesem unverkennbar eine blaue Färbung, wenn ich mittelst eines sehr dünnen Stäbchens eine Spur untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure dazu brachte. Durch das Verdampfen waren vielleicht die 3000 Milligramm Lösung auf 3 oder 5 Milligramm reducirt und in diesem Verhältnisse der Jodgehalt concentrirt worden. Das Eintrocknen der Lösung auf Papier hat mir niemals ein sicheres

Wir besitzen auch ausgezeichnete Fällungsmittel für das Jod der löslichen Jodmetalle und Jodwasserstoffsäure, nämlich die Metallsalze, deren Metalle mit Jod unlösliche Jodüre geben. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt in der Auflösung der löslichen Jodüre einen blassgelben, käsigen Niederschlag von Jodsilber, das wie das Chlorsilber völlig unlöslich ist in Salpetersäure, das aber auch von Ammoniakflüssigkeit nicht gelöst wird und sich dadurch vom Chlorsilber unterscheidet. — Bleisalze fällen aus der Auflösung der löslichen Jodüre gelbes Jodblei, das sich aus der heissen Flüssigkeit in prächtig goldglänzenden Schuppen abscheidet. — Quecksilberchloridlösung bringt darin einen, anfangs gelben, dann prächtig scharlachrothen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, der sich aber sowohl im Ueberschuss des Jodürs als des Reagens auflöst. — Eine gemischte Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thle. Eisenvitriol und eine mit schwefliger Säure vermischte Lösung von Kupfervitriol erzeugt einen weissen Niederschlag von Kupferjodür (S. 457). — Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul giebt endlich selbst bei höchst bedeutender Verdünnung einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür.

Die quantitative Bestimmung des Jods in Auflösungen der Jodüre geschieht durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd als Jodsilber, oder mit salpetersaurem Palladiumoxydul oder Palladiumchlorür als Jodpalladium. 100 Jodsilber enthalten 54,04 Jod; 100 Jodpalladium enthalten 70,5 Jod. Das letzte hinterlässt beim Glühen reines Palladium (29,5 Proc.), aus dessen Menge sich die Menge des Jods ebenfalls berechnen lässt.

Resultat ergeben. Man erkennt, dass dasjenige Reagens das empfehlenswertheste ist, welches die geringste Menge eines Körpers in dem kleinsten Volumen nachweist. Das Reagens muss nach Umständen gewählt werden, es kann Fälle geben, wo der Schwefelkohlenstoff brauchbarer ist als das Stärkemehl und umgekehrt. Als ich die ausserordentliche Empfindlichkeit des Schwefelkohlenstoffs als Reagens auf Jod erkannt hatte, prüfte ich die Mutterlauge des Meerwassers, von welcher ich Seite 439 in der Anmerkung geredet habe, auf Jod und siehe da, ich erhielt sofort die charakteristische Reaction. Diese erschien mir denn doch aber so stark, dass nach derselben, wie ich bei früheren Versuchen erfahren, auch Stärkemehl reagiren musste. So war es auch; die Mutterlauge liess jetzt mit Stärkelösung das Jod mit der grössten Deutlichkeit erkennen, ohngeachtet ich vor 8 oder 10 Jahren auch keine Spur Jod in derselben dadurch auffinden konnte. Die Mutterlauge war in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase die ganze Zeit über in dem Präparatenschranke zwischen den Brom- und Jod-Präparaten und Gläsern mit Jod aufbewahrt worden und war so also jodhaltig geworden, indem der nicht dicht schliessende Stöpsel, bei eintretenden Temperaturveränderungen Luftwechsel gestattete. Dass sie sich in einer jodhaltigen Atmosphäre befunden hatte, zeigten die durch den Joddampf violett gefärbten Papierschilder. Die Mutterlauge in einer anderen, mit einem Korke verschlossenen Flasche, die neben jener gestanden, zeigte höchst zweifelhafte Spuren von Jod. Wiederum ein Beispiel, wie es die Natur immer darauf anlegt, uns irre zu leiten!

Da die Jodüre immer von Chlorüren und fast immer von Bromüren begleitet sind, so muss die Trennung des Jods von Chlor und Brom sehr häufig ausgeführt werden. Sie lässt sich durch Palladiumsalz bewerkstelligen, weniger gut durch eine Kupferoxydulsalzlösung (siehe oben). Von Chlor kann das Jod unter Umständen auch durch salpetersaures Silberoxyd geschieden werden, indem man das Jodsilber aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit fällt, in welcher das Chlorsilber aufgelöst bleibt. Auch die für die Scheidung des Broms von Chlor, S. 443, beschriebene Methode ist anwendbar. Man fällt durch salpetersaures Silberoxyd ein Gemisch von Chlorsilber und Jodsilber, schmilzt dies, und erhitzt es in einer Kugelröhre unter darüber geleitetem Chlorgase, wodurch es sich vollständig in Chlorsilber umändert. Man wägt nun wieder. Es zeigt sich ein Gewichtsverlust, da das Aequivalent des vertretenden Chlors kleiner ist als das des vertretenen Jods. Dieser Gewichtsverlust multiplicirt mit 1,388 giebt die Menge des Jods an, welche durch das Chlor ausgetrieben ist. Natürlich können die a. a. O. besprochenen Abänderungen ebenfalls Anwendung finden, so namentlich auch die von Wackenroder empfohlene. Will man auf dieselbe Weise Jod und Brom in Gemengen bestimmen, so fällt man mit Silberlösung und erhitzt den Niederschlag von Jodsilber und Bromsilber in einer Atmosphäre von Bromdampf. Die Differenz im Gewichte multiplicirt mit 2,707 giebt die Menge des Jods, multiplicirt mit 1,707 die Menge des Broms an. Das salpetersaure Palladiumoxydul und das Palladiumchlorür sind so ausgezeichnete Fällungsmittel für Jod, dass man kaum je nöthig haben dürfte, ein anderes Fällungsmittel anzuwenden oder einen anderen Weg zur Scheidung und Bestimmung des Jods einzuschlagen. Um in Jodüren, z. B. im Jodkalium, die Gegenwart von Chlorüren nachzuweisen, wenn kein Brom vorhanden, giebt es kein einfacheres und besseres Mittel, als die Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen bis zur vollständigen Fällung, das ist bis sich der Niederschlag in gelben, käsigen Flocken ausscheidet, dann Ammoniakflüssigkeit in reichlicher Menge hinzuzufügen, tüchtig durchzurühren, abzufiltriren und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure anzusäuern. War Chlorür darin enthalten, so scheidet sich weisses Chlorsilber aus, das von der Ammoniakflüssigkeit gelöst wurde.

Das Aequivalent des Jods ist von Marignac genau, so wie das des Broms, ermittelt worden (Seite 441; Berzelius Jahresbericht, Bd. 24, Seite 75).

Verbindungen des Jods.

Jodwasserstoffsäure.

Hydrojodsäure. — Formel: HJ oder $'H_2'J_2$. — Aequivalent 128 (127,88) oder 1598,5. — In 100: Wasserstoff 0,78, Jod 99,21. Aequivalentvolumen: 4.

2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas . . .	0,1382	oder	0,125
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Joddampf	17,5340	„	15,860
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Jodwasserstoffsäuregas	17,6722	oder	15,985

also specif. Gewicht, berechnet: $\frac{17,672}{4}$ oder $\frac{15,985}{4} = 4,418$ oder 3,996.

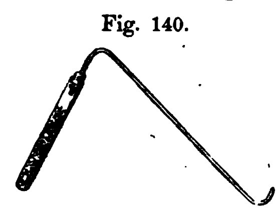
Die Jodwasserstoffsäure ist das Analogon zur Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure.

Jod und Wasserstoff vereinigen sich unter gewöhnlichen Umständen nicht direct, aber nach Corenwinder erfolgt die chemische Vereinigung zu Jodwasserstoffsäuregas, wenn man über Platinschwamm, der auf 300 bis 400° C. erhitzt wird, Wasserstoffgas und Joddampf leitet.

Das Jodwasserstoffsäuregas lässt sich eben so wenig wie das Bromwasserstoffsäuregas auf dem Wege darstellen, welchen man zur Gewinnung von Chlorwasserstoffsäuregas einschlägt, nämlich durch Behandeln von Jodkalium oder Jodnatrium mit concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure, da die Schwefelsäure durch die Jodwasserstoffsäure, unter Freiwerden von Jod zum grössten Theil in schweflige Säure verwandelt wird (HJ und SO_3 geben: J und HO und SO_2). Zugleich tritt auch Schwefelwasserstoff auf.

Man kann zur Darstellung des Jodwasserstoffsäuregases im Allgemeinen die Methoden befolgen, welche zur Darstellung des Bromwasserstoffsäuregases mitgetheilt worden sind. Man bringt in eine, unten zugeschmolzene Glasröhre 9 Thle. trockenes Jod und 1 Thl. Phosphor, bedeckt das Gemisch mit grobem Glaspulver und bewirkt die chemische Vereinigung des Jods mit Phosphor durch gelindes Erwärmen. Werden dann einige Tropfen Wasser in die Röhre gegeben und wird eine Gasleitungsröhre auf der Mündung befestigt, wie es Fig. 140 zeigt, so entweicht sogleich Jodwasserstoffsäuregas und das Hydrat der phosphorigen Säure bleibt zurück (PJ_3 und 6 HO geben: 3 HJ und 3 HO, PO_3). Man kann auch abwechselnde Schichten von Phosphor, Jod und feuchtem Glaspulver in die Röhre bringen und erwärmen. Zu starke Erhitzung ist zu vermeiden, weil sonst die phosphorige Säure, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zerlegt wird (siehe dies). Da Kork von der Jodwasserstoffsäure stark angegriffen wird, so ist es zweckmässig, das Gasleitungsrohr mittelst einer Kautschukröhre an der Glasröhre zu befestigen. — Millon lässt 1 Thl. Phosphor, 14 Thle. Jodkalium und 20 Thle. Jod mit etwas Wasser in einem Kolben erwärmen, welcher, wenn die Entwickelung des Gases zu stürmisch werden sollte, in kaltes Wasser getaucht wird.

Fig. 140.



Auch die von Mène und Gladstone vorgeschlagenen Methoden liefern das Gas sehr bequem (S. 447). Man verreibt $4^1/_2$ Thle. schwef-

ligsaures Natron mit 3 Thln. Jod und 1 Thl. Wasser und erwärmt das Gemenge (Mène) oder man lässt 5 Thle. feuchtes unterschwefligsaures Natron und 4 Thle. Jod auf einander wirken (Gladstone).

Da das Jodwasserstoffsäuregas vom Wasser sehr begierig absorbirt und von Quecksilber zersetzt wird (es entsteht Jodquecksilber und Wasserstoff wird frei), so kann man dasselbe weder über Wasser, noch über Quecksilber auffangen. Man muss, um das Gas zu erhalten, die Luft eines Cylinders oder einer Flasche durch das Gas verdrängen, wie es bei dem Chlor angegeben wurde, man muss nämlich das entwickelte Gas durch ein langes Gasleitungsrohr auf den Boden einer trockenen Flasche leiten, welche, nachdem die Luft ausgetrieben worden ist, mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann.

Das Jodwasserstoffsäuregas ist farblos, riecht stechend, wie Salzsäuregas, bildet auch wie dies an der Luft starke weisse Nebel und röthet Lackmuspapier sehr stark. Das specifische Gewicht ist zu 4,443 gefunden worden. Es gehört zu den ziemlich leicht verdichtbaren Gasen. Bei — 17,8° C. ist die Spannkraft des verflüssigten Gases 2 Atmosphären, bei 0° C. 4 Atm., bei 15,5° C. 5,8 Atm. Bei — 51° C. erstarrt das verflüssigte Gas zu einer klaren, farblosen, eisähnlichen Masse (Faraday, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 56, S. 154). Von Wasser wird das Gas eben so reichlich aufgenommen als Salzsäuregas.

Die wässerige Auflösung des Gases, die flüssige Jodwasserstoffsäure, kann, ausser durch Einleiten des Gases in Wasser, auch dadurch erhalten werden, dass man die Materialien für die Bereitung des Gases mit einer grösseren Menge Wasser in eine Retorte bringt, wo dann bei der Destillation die wässerige flüssige Säure resultirt.

Der gewöhnlichste Weg zur Darstellung der flüssigen Säure ist indess die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod. Man leitet unter häufigem Umrühren Schwefelwasserstoffgas in Wasser, worin fein zerriebenes Jod suspendirt ist. Das Jod verbindet sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs und setzt den Schwefel in Freiheit: HS und J geben HJ und S. Man erkennt die vollständige Umwandlung des Jods in Jodwasserstoffsäure daran, dass die Flüssigkeit beim Umrühren sich nicht mehr braun färbt und dass sie nach Schwefelwasserstoff riecht. Der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff wird durch Erwärmen entfernt, dann filtrirt man, nachdem man durch starkes Schütteln den sehr fein zertheilten Schwefel zu grösseren Massen vereinigt hat. Weil der sich abscheidende Schwefel das Jod umhüllt und dadurch leicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht, so verwandelt man zweckmässig zuerst einen kleinen Theil des Jods auf angegebene Weise in Jodwasserstoffsäure und löst dann in dieser das übrige Jod auf.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene verdünnte Säure lässt sich durch Verdampfen auf das specifische Gewicht 1,7 bringen, wobei sie den höchsten Siedpunkt, 125 bis 128° C. hat und auf 1 Aeq. HJ

11 Aeq. Wasser enthält (Gay-Lussac; Bineau). Die Säure schmeckt stark sauer, ist farblos, wird aber schon nach einigen Stunden, gleichgültig concentrirt oder verdünnt, an der Luft roth gefärbt, indem der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Wenn endlich bei fortgesetzter Einwirkung der Luft die Zersetzung so weit fortgeschritten ist, dass die noch unzersetzte Jodwasserstoffsäure das Jod nicht mehr völlig in Auflösung zu halten vermag, so erfolgt Ausscheidung des Jods und zwar, unter günstigen Umständen, in Krystallen. Die schönsten Krystalle werden erhalten, wenn die Zersetzung der Säure in einer schlecht verschlossenen Flasche vor sich geht, oder in einer Flasche mit sehr enger Mündung. Auch das Jodwasserstoffsäuregas wird durch Sauerstoff unter Abscheidung von Jod zersetzt. Diese Zersetzung der Säure zeigt deutlich, wie viel weniger stark das Vereinigungsstreben des Jods zum Wasserstoff ist, als das des Chlors und Broms zu diesem Elemente.

Sauerstoffhaltige Körper, welche den Sauerstoff irgend leicht abgeben — so salpetrige Säure, Untersalpetersäure, die Verbindung derselben mit Schwefelsäure, Jodsäure, Eisenoxydsalze, concentrirte Salpetersäure, selbst concentrirte Schwefelsäure — zersetzen die Jodwasserstoffsäure ebenfalls ungemein leicht, indem sie den Wasserstoff derselben zu Wasser oxydiren und das Jod frei machen. Jodsäure giebt z. B. Wasser und Jod: JO_5 und 5 HJ geben: 5 HO und 6 J. Chlor und Brom entziehen ebenfalls den Wasserstoff und machen das Jod frei, bilden aber, im Ueberschuss zugesetzt, mit dem Jod resp. Chlorjod und Bromjod, in denen das Jod durch die üblichen Reagentien (Stärkemehl, Schwefelkohlenstoff u. s. w.) nicht nachgewiesen werden kann.

Gegen die Metalle, basische Oxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure im Allgemeinen wie die Wasserstoffsäuren. Kalium, Zink, Eisen, Quecksilber und andere Metalle werden in der gasförmigen Säure zu Jodmetallen und es bleibt Wasserstoffgas, die Hälfte vom Volumen der Säure betragend. Mit den basischen Oxyden giebt sie Jodmetalle und Wasser, mit den Superoxyden Jodmetall, Wasser und freies Jod (Seite 354). In den Lösungen derjenigen Metallsalze, deren Metall mit Jod ein unlösliches Jodmetall giebt, erzeugt die Säure Niederschläge von Jodmetallen, so in den Lösungen der Quecksilbersalze, Bleisalze, Silbersalze, Palladiumsalze. Dadurch, so wie durch die Reagentien auf freies Jod, nach dem Zugeben von Untersalpetersäure, ist sie leicht zu erkennen und zu unterscheiden (Seite 461).

Die Zusammensetzung der Säure lässt sich nicht auf dieselbe Weise ermitteln, wie die der Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure (Seite 448), weil ihr Gas nicht über Quecksilber aufgefangen werden kann. Man kann aber aus der Analogie mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure auf ihre Zusammensetzung schliessen und ihr specifisches Gewicht bestätiget die Richtigkeit des Schlusses. Der Ana-

logie nach enthält 1 Vol. Jodwasserstoffsäuregas $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_2$ Vol. Joddampf. Nun wiegt

$^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas	0,0345
$^1/_2$ Vol. Joddampf	4,3835
also 1 Vol. Jodwasserstoffsäuregas .	4,4180

Das specifische Gewicht ist aber, wie oben angegeben, 4,43 gefunden worden, was so nahe als man verlangen kann, mit der Rechnung übereinstimmt. Auf 1 Aeq. Wasserstoff berechnet sich 1 Aeq. Jod.

Jod und Sauersoff. Das Jod bildet beim Zusammentreffen mit Quecksilberoxyd, unter den Umständen, unter welchen dieses mit Chlor unterchlorige Säure giebt, keine Säure, auch wird es nicht, wie das Chlor durch Kalkhydrat und Alkalilösung unter Bildung von Bleichsalzen absorbirt. Bis jetzt sind in der Oxydationsreihe des Jods nur zwei Verbindungen genau gekannt, nämlich eine der Chlorsäure entsprechende Jodsäure: JO_5 und eine der Ueberchlorsäure entsprechende Ueberjodsäure: JO_7. Nach Millon existirt auch noch eine Unterjodsäure: JO_4 und eine nach der empirischen Formel: J_5O_{19} zusammengesetzte Verbindung (vergleiche auch Koene, Pogg. Annalen, Bd. 66, Seite 302).

Jodsäure.

Formel: JO_5. — Aequivalent: 167 (166,88) oder 2086. — In 100: Jod 76,1, Sauerstoff 23,9. —

Wie Conell zuerst erkannt hat, lässt sich das Jod durch Behandeln mit der concentrirtesten Salpetersäure, — der Säure von 1,5 specif. Gew. oder dem Hydrate HO, NO_5 — zu Jodsäure oxydiren. Man übergiesst das möglichst fein geriebene Jod in einem geräumigen Kolben mit ohngefähr dem doppelten Gewichte dieser Säure und erwärmt gelinde und zwar zweckmässig nur den unteren Theil des Kolbens, so dass etwa verdampfendes Jod im obern Theile desselben sich wieder verdichtet und von da herabgespühlt werden kann. Sobald die Einwirkung wegen stattfindender Verdünnung der Säure schwach geworden ist oder aufgehört hat, giesst man diese verdünnte Säure ab, ersetzt sie durch eine gleiche Menge der concentrirten Säure und digerirt nochmals. War das Jod fein genug zertheilt, besass die Salpetersäure die angegebene Concentration — schwächere Säure wirkt gar nicht ein — und operirt man sorgfältig, so erfolgt die Oxydation vollständig und ohne beachtenswerthen Verlust an Jod, der auch ganz vermieden werden kann, wenn man den Process in einer Retorte ausführt. Dass die angewandte Salpetersäure vollkommen frei sei von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure, ist nicht erforderlich. Die entstandene Jodsäure erscheint, so lange sie sich in der Salpetersäure befindet, als ein krystallinisches Pulver und ist meist durch etwas anhängendes Jod röthlich gefärbt. Man spühlt sie in eine Porzellanschale, decanthirt den grössten Theil der Salpetersäure und dampft sie mit dem anhängenden Ueberreste zur Trockne, wo sie dann als weisses

Pulver zurückbleibt. (Vergleiche auch Jacquelain, Pharmac. Centralblatt, Bd. 51, Seite 158).

Gay-Lussac, Liebig, Millon und Andere empfehlen die Abscheidung der Säure aus jodsaurem Baryt durch Schwefelsäure.*

Man stellt sich nach Liebig zuerst jodsaures Natron auf folgende Weise dar. Man suspendirt Jod in Wasser und leitet unter Umrühren einen Strom Chlorgas durch die Flüssigkeit, bis das Jod vollständig aufgelöst ist. Es entsteht eine braune Lösung von Jodsuperchlorür, JCl_3 oder von jodhaltiger Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure (siehe Chlorjod). Man giebt zu derselben kohlensaures Natron bis zur Neutralisation, wodurch, unter Ausscheidung einer beträchtlichen Menge von Jod eine Auflösung von jodsaurem Natron und Chlornatrium erhalten wird. Durch wiederholtes Einleiten von Chlorgas und Zugeben von kohlensaurem Natron kann endlich die ganze Menge des Jods zur Bildung von Jodsäure gebracht werden. Die erhaltene Lösung von jodsaurem Natron und Chlornatrium wird dann mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, so lange dadurch noch ein Niederschlag von jodsaurem Baryt entsteht, und dieser wird auf einem Filter gesammelt und getrocknet. 9 Thle. dieses ausgewaschenen und getrockneten wasserfreien jodsauren Baryts werden nun schliesslich eine halbe Stunde lang mit 2 Thln. Schwefelsäure, welche durch 10 bis 12 Thle. Wasser verdünnt sind, gekocht. Die in Freiheit gesetzte Jodsäure löst sich auf, die Lösung von dem schwefelsauren Baryt durch Filtriren getrennt, giebt beim Verdampfen in gelinder Wärme eine krystallinische Masse oder Krystalle von Jodsäure.

Grosourdy lässt zur Darstellung des jodsauren Baryts Jod in einer Lösung von Chlorbarium suspendiren und Chlorgas durch die Flüssigkeit leiten.

Der bequemste Weg ist der von Millon vorgeschlagene. Man kocht 80 Thle. Jod mit 75 Thln. chlorsaurem Kali, 400 Thln. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure in einem Ballon, bis sich reichlich Chlor zu entwickeln beginnt, setzt dann, wenn das Jod vollständig verschwunden, das heisst in Jodsäure (jodsaures Kali) umgewandelt ist, eine Lösung von 90 Thln. salpetersaurem Baryt hinzu, süsst das ausgeschiedene Barytsalz 2 bis 3mal durch Decanthiren aus, sammelt es auf einem Filter und kocht es hierauf mit 40 Thln. Schwefelsäure und 150 Thln. Wasser eine halbe Stunde lang. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdampfen Krystalle von Jodsäure, denen etwas Schwefelsäure anhängt, welche durch Auflösen in Wasser, Kochen mit ein wenig jodsaurem Baryt, Abdampfen zur Trockne u. s. w. entfernt werden kann. Die Umwandlung des Jods in Jodsäure erfolgt bei diesem Verfahren auf folgende Weise. Die geringe Menge Salpetersäure zersetzt einen Theil des chlorsauren Kalis, das heisst bildet salpetersaures Kali und macht Chlorsäure frei. Diese letztere giebt aber sogleich allen Sauerstoff an das Jod ab und es entweicht daher Chlor. Die entstandene Jodsäure wirkt nun ihrerseits auf das chlorsaure Kali, sie setzt Chlorsäure in Freiheit, welche wieder

oxydirend auf Jod wirkt und so geht der Process fort bis aus allem Jod jodsaures Kali entstanden ist.

Wird eine Auflösung von jodsaurem Natron mindestens mit so viel Schwefelsäure, als zur Bildung von zweifach schwefelsaurem Natron erforderlich ist, gekocht und die Flüssigkeit an eine warme Stelle gesetzt, so krystallisirt Jodsäure aus und das zweifach schwefelsaure Natron bleibt in Lösung. Da die Bereitung des reinen jodsauren Natrons mühsam und kostspielig ist und die Zersetzung desselben durch Schwefelsäure unvollständig erfolgt, so kann diese Methode der Darstellung der Säure nicht empfohlen werden.

Aus einer reinen wässerigen Lösung schiesst die Jodsäure nicht oder nur sehr schwierig in Krystallen an, sehr leicht aber aus einer Lösung, worin sich gleichzeitig eine andere Säure, namentlich Salpetersäure oder Schwefelsäure befindet. Die so entstandenen Krystalle, welche rhombische Prismen sind, wurden früher für Verbindungen der Jodsäure mit den anderen Säuren gehalten; sie sind nach Millon und Rammelsberg das Hydrat: HO, JO_5. Bei längerer Erwärmung auf 30 bis 40° C. in trockner Luft oder schneller bei 130° C. entweichen $^2/_3$ des Wassers, und dieselbe Menge von Wasser wird durch Behandeln mit absolutem Alkohol oder Weingeist und Schwefelsäure entzogen. Bei 170° C. geht alles Wasser fort und es bleibt wasserfreie Säure zurück, die sich, nach Rammelsberg, bisweilen auch in Gestalt glänzender Blättchen aus der wässerigen Lösung neben den wasserhaltigen Krystallen ausscheidet.

Beim Erhitzen schmilzt die Jodsäure und zerfällt dann sofort in ihre Bestandtheile, Jod und Sauerstoff. Vom Wasser wird sie sehr leicht aufgelöst; als Hydrat: HO, JO_5 und wasserfrei auch vom Weingeist, nicht aber wenn sie bei 130° C. getrocknet ist ($3 JO_5 + HO$). Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier stark. Sie oxydirt alle Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin.

Schweflige Säure scheidet aus der Lösung der Säure Jod aus, aber ein Ueberschuss desselben macht das freigewordene Jod wieder verschwinden, indem durch gleichzeitige Einwirkung des Jods und der schwefligen Säure auf das Wasser dies zerlegt wird und Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure entstehen. Schwefelwasserstoff verhält sich auf ähnliche Weise, er scheidet anfangs Jod aus, aber ein Ueberschuss desselben verwandelt das Jod in Jodwasserstoffsäure. Jodwasserstoffsäure giebt damit Wasser und Jod (JO_5 und $5 HJ$ geben $5 HO$ und $6 J$). Auch Untersalpetersäure, salpetrige Säure, phosphorige Säure, so wie überhaupt die Körper, welche man im Allgemeinen desoxydirende nennt, zersetzen dieselbe ungemein leicht, ja selbst mehrere organische Stoffe, so Morphin, Narcotin, weshalb sie wohl als Reagens auf diese empfohlen worden ist. Salzsäure giebt damit Jodsuperchlorür: JCl_3 unter Freiwerden von Chlor (siehe Chlorjod).

Die Jodsäure-Salze gleichen im Allgemeinen den Bromsäure- und Chlorsäure-Salzen. Beim Erhitzen geben sie Sauerstoff mit Hinterlas-

sung von Jodmetall (z. B. das jodsaure Kali) oder Oxyd (z. B. der jodsaure Kalk und Baryt). Jodsaures Natron hinterlässt eine gelbe, wenig auflösliche Masse, von welcher geglaubt wurde, dass sie das Salz einer jodigen Säure sei und welche durch Wasser in Jodmetall und Jodsäure-Salz zerfällt. Mit brennbaren Körpern gemengt und erhitzt entsteht lebhafte Verbrennung, selbst Verpuffung. Fast nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich (das Kalisalz etwas schwerlöslich), deshalb wird die Mehrzahl der Salze leicht durch Wechselzersetzung erhalten.

Die Jodsäure wird in den Salzen durch desoxydirende Substanzen wie im freien Zustande zersetzt. So giebt Schwefelwasserstoff Jodmetall und Wasser unter Abscheidung von Schwefel, indess verwandelt sich auch ein Theil des letztern in Schwefelsäure, was unter anderen bei der Bereitung von Jodkalium nach der Turner'schen Methode in Betracht kommt. Jodwasserstoff giebt Jodmetall, Wasser und Jod; schweflige Säure scheidet Jod aus, indem Schwefelsäure entsteht.

Wenn man eine heisse concentrirte Auflösung von Jodsäure mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure vermischt, so entstehen krystallinische Niederschläge, welche von Davy, der diese Erscheinung zuerst beobachtete, für Verbindungen der Jodsäure mit diesen Säuren gehalten wurden. Die Verbindung mit Schwefelsäure soll sich nach Davy unverändert sublimiren lassen. Neuere Erfahrungen haben Zweifel über die Existenz solcher Verbindungen aufsteigen lassen, wenigstens mit Sicherheit dargethan, dass die Krystalle, welche aus einer schwefelsäure- oder salpetersäurehaltigen Jodsäurelösung anschiessen, reine Jodsäure, nicht aber eine Verbindung derselben mit anderen Säuren sind (siehe oben). Jedenfalls bedarf der Gegenstand zur Erledigung fernerer Untersuchungen. Löst man Pflanzensäuren in Jodsäure auf, so werden sie zersetzt, es entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen und Jod scheidet sich aus.

Das Aequivalent und die Zusammensetzung der Jodsäure lassen sich aus der Analyse des jodsauren Kalis berechnen.

Ueberjodsäure.

Formel: JO_7. — Aequivalent: 183 (182,88) oder 2286. — In 100: Jod 79, Sauerstoff 21.

Diese Säure des Jods ist von Magnus und Ammermüller entdeckt worden. Zur Darstellung derselben operirt man auf folgende Weise. Man löst 1 Thl. Natronhydrat in wenig Wasser, setzt zu der Lösung 1 Thl. jodsaures Natron, bringt sie, filtrirt, in einem Glaskolben in ein Bad von fast siedend heissem Wasser und leitet dann Chlorgas durch dieselbe. Es entsteht Chlornatrium und ein überjodsaures Natron, der Formel: $2NaO\,3HO, JO_7$ entsprechend, welches, weil es schwerlöslich, sich ausscheidet. Wenn die Reaction völlig rein erfolgte, würde sie sich auf folgende Weise veranschaulichen lassen:

$3(NaO, HO)$ und NaO, JO_5 und $2Cl$ geben: $2NaCl$ und $2NaO\,3HO, JO_7$.

Die Erfahrung zeigt aber, dass stets ein grosser Theil von Jod-

säure-Salz in der Flüssigkeit bleibt. Das entstandene überjodsaure Natron wird auf einem Filter gesammelt und, unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure in Wasser gelöst. Zu dieser Lösung giebt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche einen Niederschlag von überjodsaurem Silberoxyd: $2 AgO\ 3 HO, JO_7$ hervorbringt. Dies Silbersalz wäscht man aus, löst es in warmer Salpetersäure und verdampft die Lösung im Wasserbade, wobei orangenfarbene Krystalle eines wasserfreien Salzes, das nur 1 Aeq. Silberoxyd auf 1 Aeq. Säure enthält (AgO, JO_7), anschiessen. Dies Salz hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, beim Behandeln mit kaltem Wasser zersetzt zu werden, indem das ganze Silberoxyd desselben mit der Hälfte der Ueberjodsäure als das vorerwähnte Salz sich ausscheidet, während die andere Hälfte der Ueberjodsäure im Wasser gelöst bleibt, ohne eine Spur Silbersalz zurückzuhalten (Magnus und Ammermüller, Pogg. Annalen, Bd. 28, Seite 514; Langlois, Journal für praktische Chemie, Bd. 56, Seite 36).

Bengiesser (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 17, Seite 254), empfiehlt zur Darstellung der Säure, in 100 Thle. Wasser 7 Thle. kohlensaures Natron und 1 Thl. Jod zu bringen, durch die Flüssigkeit, unter Erwärmen, Chlorgas zu leiten, das entstandene schwerlösliche überjodsaure Natron, unter Zusatz von ein wenig Salpetersäure, in Wasser zu lösen, aus dieser Lösung mittelst salpetersauren Bleioxyds überjodsaures Bleioxyd zu fällen und dies Salz durch Schwefelsäure zu zersetzen. Nach Langlois enthält aber die so bereitete Säure stets etwas Jodsäure.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Auflösung von Ueberjodsäure lässt sich anfangs im Wasserbade concentriren ohne Zersetzung zu erleiden, aber später muss die Concentration im Vacuo über Schwefelsäure beendet werden, wobei Krystalle von wasserhaltiger Säure anschiessen. Es sind zerfliessliche rhomboidale Prismen, deren Wassergehalt 5 Aeq. beträgt ($5 HO, JO_7$). Sie schmelzen bei 130° C. und verlieren bei 200 bis 210° C. das Wasser und 2 Aeq. Sauerstoff, mit Zurücklassung von Jodsäure, welche in höherer Temperatur in Sauerstoff und Jod zerfällt.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich, Weingeist löst sie ebenfalls und auch Aether ein wenig. Sie wird durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure so wie durch desoxydirende Substanzen (z. B. Schwefelwasserstoff), ähnlich der Jodsäure, zerlegt und wirkt wie diese oxydirend auf viele organische Körper.

Die Salze der Ueberjodsäure sind meistens unlöslich und lassen sich daher durch Wechselzersetzung erhalten. Die löslichen können direct aus der Säure und der Base oder deren Kohlensäure-Salze dargestellt werden. Die Bereitung des Natronsalzes, welches den Ausgangspunkt bildet, ist oben mitgetheilt; ein Kalisalz wird auf dieselbe Weise gewonnen. Beim Erhitzen geben sie Sauerstoff mit Hinterlassung von Jodmetall oder eines Gemenges von Jodmetall und Oxyd oder Metall.

Nach Langlois Untersuchung verschiedener Ueberjodsäure-Salze (Journal für praktische Chemie, Bd. 56, Seite 36), erscheint die Ueberjodsäure als eine fünfbasische Säure, das ist als eine Säure, welche in ihren neutralen Salzen 5 Aeq. Base auf 1 Aeq. Säure enthält. Die Salze entsprechen dann dem Säurehydrate: $5HO, JO_5$, es sind in ihnen resp. 1 2 3 4 oder 5 Aeq. des Wassers durch ein basisches Metalloxyd vertreten. Am häufigsten scheinen sie 2 Aeq. Metalloxyd und 3 Aeq. basisches Wasser zu enthalten. Das oben erwähnte Silbersalz AgO, JO_7 und ein analog zusammengesetztes Kalisalz sind dann anomale Salze oder sind Salze einer besonderen einbasischen Modification der Säure. (Vergleiche bei Phosphorsäure.)

Unterjodsäure und Jod-Unterjodsäure.

Unterjodsäure: JO_4 und eine nach der Formel: $J_5 O_{19}$ zusammengesetzte Verbindung, Jod-Unterjodsäure genannt, sind von Millon entdeckt worden (Journal für prakt. Chemie, Bd. 34, Seite 337), und lassen sich auf folgende Weise erhalten. Man erhitzt in einem Platintiegel 30 Grm. Jodsäure mit 150 Grm. concentrirter Schwefelsäure, so lange bis sich neben Sauerstoffgas auch etwas Jod entwickelt. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird dann unter eine dicht schliessende Glocke gestellt, bis sich gelbe krystallinische Krusten, welche eine wasserhaltige Verbindung von Schwefelsäure und Jod-Unterjodsäure sind, abgesetzt haben. Man trocknet dieselben auf einem Ziegelsteine unter einer Glocke, stellt sie dann einige Zeit in feuchte Luft, wobei die Verbindung in ihre Bestandtheile zerfällt, pulverisirt und wäscht mit Wasser und Alkohol ab. Die Jod-Unterjodsäure bleibt dabei zurück. Erwärmt man diese in einer Glasröhre 1 — 2 Stunden auf 130 bis 150° C., so verwandelt sie sich in Unterjodsäure, indem sie $^1/_{20}$ ihres Jodgehalts verliert: $4 J_5 O_{19}$, das ist $J_{20} O_{76}$ giebt $J_{19} O_{76}$ und J, das ist $19 JO_4$ und J. Zur Befreiung von etwas entstandener Jodsäure und anhängendem Jod wäscht man dieselbe mit Wasser und Alkohol; ohngefähr ein Procent Schwefelsäure bleibt ihr indess hartnäckig anhängen.

Verreibt man, nach Millon, 10 bis 15 Grm. feingepulvertes Jod mit 120 bis 150 Grm. höchst concentrirter Salpetersäure (Säure mit weniger als 2 Aeq. Wasser), so erhält man bei der ersten Reaction eine gelbe Verbindung von Salpetersäure und Unterjodsäure, welche, wenn sie auf ähnliche Weise wie die eben erwähnte Verbindung von Jod-Unterjodsäure und Schwefelsäure behandelt wird, die Unterjodsäure rein liefert, jedoch nur in sehr geringer Menge.

Die Unterjodsäure ist ein gelbes, amorphes, völlig luft- und lichtbeständiges Pulver; zersetzt sich bei 170 bis 180° C. in Jod und Jodsäure, löst sich in kaltem Wasser nicht, wird aber von kochendem Wasser zersetzt. Alkohol wirkt nicht darauf. Salpetersäure giebt damit erwärmt Jodsäure unter Freiwerden von Jod. Heisse Schwefelsäure wirkt auflösend und aus der Lösung krystallisirt die Verbindung: $2SO_3, HO$

$+ JO_4$. Salzsäure bildet Chlorjod unter Chlorentwickelung. Wässerige Alkalien bewirken die Bildung von Jodsäure-Salzen; sind aber die Alkalien in Alkohol gelöst, so entstehen ziegelrothe äusserst zersetzbare Verbindungen, die schnell von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet werden müssen. Wirft man diese Verbindung in Wasser, so entsteht ein Jodsäure-Salz, und zu gleicher Zeit werden Jod und reine Jod-Unterjodsäure abgeschieden. Auf diese Weise lässt sich diese letztere Verbindung frei von Schwefelsäure erhalten. Durch die Analyse wurde der Sauerstoffgehalt der Unterjodsäure zu 19,8 bis 20,5 Proc. gefunden. Die Formel JO_4 fordert 20,1 Proc.

Die Jod-Unterjodsäure ist bis auf die etwas ocherartige Farbe der vorigen Säure völlig ähnlich; sie wird durch Wasser langsam angegriffen und mit alkoholischer Kalilösung giebt sie eine violette Färbung. Der Sauerstoffgehalt wurde 19 bis 19,3 Proc. gefunden; die Formel $J_5 O_{19}$ fordert 19,3 Proc.

Kaum braucht wohl bemerkt zu werden, dass rücksichtlich der Constitution dieser beiden Verbindungen des Jods mit Sauerstoff alles das Geltung hat, was über die ähnlichen Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff gesagt worden ist (S. 396). Die Unterjodsäure kann angegeben werden als eine Verbindung von Jodsäure mit der noch nicht gekannten jodigen Säure, als $JO_3 + JO_5$ oder aber, wie Millon nach einer Substitutionsansicht will, als die Verbindung: $JO_7 + 3JO_3$; die Jod-Unterjodsäure als die Verbindung $JO_7 + 4JO_3$.

Jodimid.

(Sogenannter Jodstickstoff.)

Wenn man feinzerriebenes Jod mit Ammoniakflüssigkeit in der Kälte digerirt, oder wenn man eine Lösung von Jod in Weingeit mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit vermischt und hierauf Wasser zusetzt, so entsteht ein schwarzes, äusserst leicht explodirendes Pulver. Man muss dasselbe auf kleine Filter bringen, diese, nach dem Auswaschen des Pulvers, nass in mehrere Stücke zerreissen, damit nicht beim Trocknen die ganze Masse explodirt. Die Explosion, ein heller Knall, ist weniger heftig als die des Chlorstickstoffs, aber sie findet viel leichter Statt, als bei diesem, da sie, selbst wenn das Pulver noch etwas feucht ist, bei der leisesten Berührung eintritt und beim Trockenwerden desselben immer von selbst erfolgt. Man darf daher nicht daran denken das Präparat in Glas aufbewahren zu wollen und eine chemische Analyse desselben, auf gewöhnlichem Wege, ist unmöglich. Bringt man das auf dem Filter abgetrocknete Präparat, durch Berührung mit einem Glasstabe oder mit einer Feder zum Explodiren, so wird stets etwas davon unzersetzt umhergeschleudert und beim Gehen im Zimmer oder wenn man mit der Hand über den Tisch fährt, hört man dann noch öfters den hellen Knall dieser explodirenden kleinen Theilchen.

Es lag sehr nahe, die explosive Verbindung für einen dem Chlorstickstoff analogen Jodstickstoff: NJ_3 zu halten und man erklärte die Entstehung derselben auf dieselbe Weise wie die des Chlorstickstoffs nämlich:

$$4 H_3 N \text{ und } 6 J = 3 H_4 NJ \text{ und } NJ_3.$$

Spätere Untersuchungen von Millon, Marchand und Bineau, machten das Vorkommen von Wasserstoff in der Verbindung wahrscheinlich. Millon gab ihr vermuthungsweis die Formel: $H_2 NJ$ (Jodamid), Bineau die Formel: $HJ_2 N$ (Ammoniak, worin der Wasserstoff zu $^2/_3$ durch Jod vertreten, oder Jodimid).

Nach der ersteren wird die Bildung durch die Gleichung:

$$2 J \text{ und } 2 H_3 N = H_4 NJ \text{ und } H_2 NJ$$

Nach der zweiten durch die Gleichung:

$$4 J \text{ und } 3 H_3 N = (2 H_4 NJ) \text{ und } HJ_2 N \text{ erklärt.}$$

Durch die neueste Untersuchung von Gladstone (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, Seite 234), ist es wohl zur Gewissheit erhoben worden, dass die Verbindung in der That die von Bineau angegebene Zusammensetzung habe. Schwefelwasserstoff bewirkt augenblicklich Zersetzung derselben, ohne Entwickelung von Gas; es werden dabei nur Ammoniak und Jodwasserstoffsäure gebildet und zwar kommen auf 1 Aeq. Stickstoff des Ammoniaks 2 Aeq. Jod der Jodwasserstoffsäure (Gladstone). Auch schweflige Säure, welche man nach und nach zu der in Wasser suspendirten Verbindung giebt, veranlasst die Umwandlung derselben in Ammoniak und Jodwasserstoffsäure, indem zugleich Schwefelsäure entsteht. Auf 1 Aeq. Ammoniak (1 Aeq. N) treten 2 Aeq. Jodwasserstoffsäure (2 Aeq. J) und 4 Aeq. Schwefelsäure auf (Gladstone) wodurch nicht allein das Verhältniss des Sauerstoffs zum Jod, sondern auch das Vorhandensein von 1 Aeq. Wasserstoff in der Verbindung dargethan wird.

$$NHJ_2 \text{ und } 4 SO_2 \text{ und } 4 HO \text{ geben: } H_3 N \text{ und } 2 HJ \text{ und } 4 SO_3.$$

In Wasser zersetzt sich die Verbindung ebenfalls allmälig; es entwickeln sich Gasblasen, Jod wird frei und die sauer reagirende Flüssigkeit enthält Jodwasserstoffsäure, Jodsäure und Ammoniak. Ammoniak hindert die Zersetzung, Kali befördert sie.

Ausser auf den angegebenen Wegen kann die Verbindung noch auf verschiedene andere Weisen erhalten werden, so z. B. wenn man Jod in Königswasser löst, die braune Lösung, welche Chlorjod enthält, vom ungelösten Jod abfiltrirt und bis zur alkalischen Reaction mit Ammoniakflüssigkeit versetzt oder wenn man eine Lösung von Jodammonium mit einer Lösung von Chlorkalk vermischt, dessen alkalische Reaction durch Essigsäure abgestumpft ist (Playfair, Gladstone a. a. O; siehe auch Chlorjod).

Jodschwefel.

Jod und Schwefel lassen sich leicht zusammenschmelzen und es re-

sultirt eine schwarzgraue, strahlig krystallinische, dem Schwefelantimon ähnliche Masse, welche bei stärkerem Erhitzen zerlegt wird, ja schon beim Liegen an der Luft das Jod entlässt und sich in Wasser nicht auflöst. Die aus 4 Thln. Jod und 1 Thl. Schwefel (ohngefähr 1 Aeq. Jod und 2 Aeq. Schwefel) erhaltene Masse ist am ausgezeichnetsten krystallinisch (Henry) und H. Rose erhielt aus derselben durch Sublimation Krystalle eines Jodschwefels. Die durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Jod und 1 Thl. Schwefel (ohngefähr gleiche Aequivalente) dargestellte Masse hat Biett als kräftiges Mittel gegen Hautausschläge empfohlen.

Jodselen ist noch nicht dargestellt worden.

Chlorjod.

Chlorgas wird von trockenem Jod begierig absorbirt. Es entsteht zuerst eine rothbraune flüssige Verbindung von Jodchlorür: JCl, dann, durch fortgesetzte Einwirkung, eine gelbe starre Verbindung, welche Superchlorür: JCl_3 ist. Es leuchtet ein, dass dem auf diese Weise gebildeten Chlorürs leicht entweder freies Jod oder Superchlorür beigemengt sein kann.

Rein wird das Chlorür gewonnen durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Jod und 4 Thln. chlorsaurem Kali, wobei in der Retorte jodsaures und überchlorsaures Kali entsteht und unter Entwickelung von Sauerstoffgas das Chlorür übergeht. Es ist eine gelbe oder röthliche ölige Flüssigkeit von stechendem Geruche und schwach saurem herbem Geschmacke, welche von Wasser und Weingeist mit gelber Farbe gelöst wird. Aether nimmt es aus der wässerigen Lösung auf und beim Verdunsten dieser Lösung bleibt es zurück. Mit Ammoniak giebt es Salmiak und Jodimid. Die wässerige Lösung lässt sich durch wiederholte Destillation in Superchlorür, welches übergeht, und Jod, welches zurückbleibt, zerlegen. Mit den wässerigen Lösungen der feuerbeständigen Basen (Kali, Natron u. s. w.) liefert es Chlormetall, Jodsäure-Salz unter Ausscheidung von Jod, welches aber durch einen Ueberschuss der Base zu Jodmetall und Jodsäure-Salz wieder gelöst wird (6 KaO und 5 JCl geben 5 KCl und KaO, JO_5 und 4 J).

Um das Superchlorür zu erhalten, ist anhaltende Einwirkung des Chlors auf das Jod unter gelindem Frwärmen erforderlich. Dasselbe ist, wie erwähnt, tiefgelb, schmilzt bei 20 bis 25° C. und erstarrt beim Erkalten zu langen Nadeln. Man erhält es auch, wenn man auf gepulverte Jodsäure trocknes Chlorwasserstoffsäuregas wirken lässt, wobei natürlich neben Wasserdampf Chlorgas entweichen muss (JO_5 und 5 HCl geben 5 HO und 2 Cl und JCl_3). Es raucht an der Luft, riecht nach Jod und Chlor und lässt sich nicht ohne Verlust an Chlor sublimiren. Alkohol und Aether zerlegen es in Jodchlorür, welches sich auflöst, und in zurückbleibende Jodsäure. Vom Wasser wird es schwieriger als das Chlorür gelöst, und concentrirte Schwefelsäure scheidet es aus

der Lösung wieder ab, was als Beweis dienen kann, dass es nicht durch Wasser in Jodsäure, Chlorwasserstoffsäure und freies Jod zerlegt wird.

Suspendirt man Jod in 4 bis 10 Thln. Wasser und lässt man in diese Flüssigkeit Chlorgas streichen, so lange dasselbe noch absorbirt wird, so entsteht kein Superchlorid: JCl_5, sondern nur Superchlorür, indem auf Zusatz von Kali oder kohlensaurem Kali (oder Natron) die Bildung von jodsaurem Kali und Chlorkalium unter Abscheidung von Jod erfolgt: [5 JCl_3 und 18 KaO geben 15 KaCl und 3 (KaO, JO_5) und 2 J; siehe Seite 469]. Ein Gemisch von Jodsäure und wässeriger Salzsäure enthält ebenfalls Superchlorür und freies Chlor, und Schwefelsäure fällt das erste aus. Wird das Jod in ohngefähr 20 Thln. Wasser suspendirt und Jod hindurch geleitet, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche beim Neutralisiren, nach Soubeiran, Chlormetall und Jodsäuresalz ohne Ausscheidung von Jod liefert und welche deshalb als eine Auflösung des Superjodids: JCl_5, wenn nicht als eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure anzusehen ist. Die Chloride des Jods gehören in der That zu den Chlorverbindungen, bei denen es zweifelhaft ist, ob sie sich unverändert in Wasser auflösen oder ob sie durch Wasser zersetzt werden.

Bromjod.

Mit Brom bildet das Jod ebenfalls zwei Verbindungen. Das niedere Bromür ist starr und zu rothbraunen Krystallen sublimirbar (Balard); das höhere ist eine dunkelbraune Flüssigkeit. Beide riechen und schmecken widrig schrumpfend. Das letztere bildet mit Wasser ein, in braungelben, spiessigen Krystallen zu erhaltendes Hydrat und löst sich reichlicher in Wasser als das erstere. Die Lösung desselben bleicht Lackmuspapier, ohne es zu röthen; mit Alkalien giebt sie Bromür und Jodsäure-Salz (Balard, Löwig).

Fluor.

Zeichen: F oder Fl. — Aequivalent: 19 oder 237,5 (Louyet). — Specifisches Gewicht (hypothetisches, berechnet) 1,313 oder 1,1875. — 2 Vol. Fluorgas = 1 Aeq. Fluor, also Aequivalentvolum 2. — 1 Vol. Fluorgas = 1 Vol.-Atom (^{v}Fl) = 118,75 (O = 100).

Schwankhardt in Nürnberg bemerkte im Jahre 1670, dass man mittelst des Minerals, das den Namen Flussspath führt, und Schwefelsäure in Glas ätzen könne. Im Jahre 1771 schrieb Scheele diese Wirkung einer eigenthümlichen Säure zu, welche von der Schwefelsäure aus dem Flussspathe frei gemacht würde; aber selbst den sorgfältigen Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard (1810), welche die Säure, nach der damals herrschenden Ansicht, für eine Sauerstoffsäure

hielten, gelang es nicht darzuthun, was man als Radical der Säure anzunehmen habe. Als eine der Salzsäure analoge Wasserstoffsäure wurde sie einige Jahre später zuerst von Ampère angesehen und seit dieser Zeit galt die Existenz eines dem Chlor ähnlichen Elements, welches man Fluor nannte (von *Spathum fluoricum*, Flussspath). Ampère brachte übrigens für dasselbe den Namen Phtor, als kürzer, in Vorschlag, abgeleitet von φϑόϱιος, zerstörend, und Bezug habend auf die ätzende Wirkung der Flusssäure *).

Der Flussspath, das Fluorcalcium, ist diejenige in der Natur vorkommende Fluorverbindung, welche, weil sie sich rein und ziemlich häufig findet, das Material oder den Ausgangspunkt abgiebt für die Darstellung der Fluorverbindungen. Ausser im Flussspathe findet sich das Fluor in geringer Menge im Amphibol und in den meisten natürlichen Phosphorsäure-Salzen. In den Knochen der Thiere und namentlich in dem Email der Zähne ist es schon vor längerer Zeit aufgefunden, es muss also in den Pflanzen vorkommen und in der Milch, dem Typus der Nahrungsmittel, dem Gemische von Allem, was der Körper zur Nahrung bedarf, enthalten sein. In der That hat es Wilson darin nachgewiesen. Auch in dem Meerwasser ist es von Wilson erkannt und in dem Wasser der Ostsee von Forchhammer gefunden worden. Das Fluor ist sicher eben so verbreitet, wie das Jod, aber es ist weit weniger leicht als dies nachzuweisen (Seite 453).

Das Fluor hat dadurch ein besonderes Interesse, dass es das einzige Element ist, welches wir im isolirten, freien Zustande nicht, oder doch so gut wie nicht kennen. Es scheint von allen Elementen das stärkste und allgemeinste Vereinigungsstreben zu besitzen und deshalb am schwierigsten zu isoliren und frei aufzubewahren sein. Die Gefässe, in denen der Chemiker sonst seine Processe ausführt, Gefässe aus Glas, Porzellan oder Metall, sind weder zur Darstellung noch zur Aufbewahrung desselben anwendbar. Einige Verbindungen des Fluors sind indess leicht darzustellen und gut gekannt, und von diesen kann man mit der vollkommensten Sicherheit auf die Existenz des Elements schliessen.

Schon H. Davy beschäftigte sich mit Versuchen, um das Fluor zu isoliren. Er leitete über Fluorsilber, das sich in einer Glasröhre befand, bei höherer Temperatur einen Strom Chlorgas. Es ergab sich, dass Chlorsilber gebildet, also Fluor frei gemacht wurde; aber dies verschwand, indem es sich mit dem Kiesel und dem Natrium des Glases verband, und statt seiner kam Sauerstoff zum Vorschein, der aus der Kieselerde und aus dem Natron entbunden wurde. Als Davy den Versuch in einem

*) Was ich schon längst hätte thun sollen, will ich hier nachzuholen nicht versäumen, nämlich die treffliche oder vielmehr unübertreffliche Geschichte der Chemie von Kopp, dringend zu empfehlen. Ich weiss wohl, dass dem Anfänger das Historische der Chemie wenig behagt, aber dem mehr Vorgeschrittenen muss das Studium von Kopp's Geschichte der Chemie, den grössten Genuss gewähren.

Platingefässe wiederholte, zeigte sich das Metall mit Fluorplatin bedeckt. Später schlug er Gefässe von Flussspath zum Auffangen des Fluors vor (Gilbert's Annalen, Bd. 35, Seite 452).

Baudrimont, welcher bei einem Versuche über die Abscheidung des Fluors ein Gas erhielt, das nicht auf Glas wirkte und das er für Fluor nahm, erhitzte dann ein Gemisch von Flussspath, Braunstein und Schwefelsäure in einer Glasretorte, schlug also denselben Weg ein, welcher zum Chlor führt. Es trat ein Gas auf, welches er für ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäuregas, Fluorkieselgas und Fluorgas hielt, die er nicht von einander trennte. Er beschreibt das Fluor als ein gelbbraunes Gas, das einen Geruch nach Chlor und verbranntem Zucker besitzt und bleichend wirkt, Glas nicht angreift aber sich direct mit Gold verbindet (prakt. Chemie, Bd. 7, Seite 447).

Die Gebrüder Knox führten den Vorschlag Davy's aus, Gefässe von Flussspath zur Darstellung des Fluors zu benutzen. Sie brachten in ein Gefäss von Flussspath, das mit einer Platte aus demselben Material verschlossen werden konnte, entwässertes Fluorquecksilber, leiteten dann trockenes Chlorgas in dasselbe, legten die Platte auf und erhitzten den Boden des Gefässes. Es entstand Quecksilberchlorür und das Gefäss enthielt ein gelbgrünes Gas, das an der Luft keinen Nebel bildete, also frei war von Fluorwasserstoffsäure und das doch eine aufgelegte Glasplatte stark angriff (Journal für praktische Chemie, Bd. 9, Seite 118). Später versuchte G. J. Knox die Zerlegung der Fluorwasserstoffsäure und des Fluorbleis durch eine galvanische Batterie. Es resultirte ein farbloses, nicht bleichendes, auch nicht auf Gold und Platin wirkendes Gas (Journal für praktische Chemie, Bd. 20, Seite 172).

Die neuesten Versuche über die Isolirung des Fluors sind von Louyet angestellt worden (Pharmaceutisches Centralblatt, 1847, Seite 321). Derselbe zersetzte wasserfreie Fluormetalle, namentlich Fluorquecksilber durch Chlorgas in einem passenden Gefässe aus Flussspath, das mit Metalldraht umflochten war, so dass es ziemlich stark erhitzt werden konnte, ohne zu zerspringen. Nachdem das Fluormetall in das Gefäss gebracht, dies dann mit trockenem Chlorgase gefüllt und mittelst eines Stöpsels von Flussspath verschlossen war, wurde die Zersetzung durch viertelstündiges Erhitzen bewerkstelligt. Den gasförmigen Inhalt liess er dann in kleine Recipienten aus Flussspath treten. Diese Recipienten bestanden aus vierseitigen, 8 Centimeter hohen und 4 Centimeter breiten Stücken Flussspath, in welche eine cylindrische, 2 Centimeter weite Höhlung ausgebohrt war. In diese Höhlung passte genau ein Cylinder aus Flussspath, so dass er dieselbe ganz ausfüllte. An zwei gegenüberstehenden Seiten dieser Recipienten befanden sich Oeffnungen mit eingekitteten durchsichtigen Flussspathplatten, um die Beschaffenheit des Inhalts beobachten zu können. Die Füllung der Recipienten wurde nun dadurch bewirkt, dass man dieselben sammt den darin befindlichen Flussspathcylindern auf die Oeffnung des Entwickelungsgefässes stellte; indem nun der

Cylinder in das Entwickelungsgefäss fiel, trat ein gleiches Volumen des gasförmigen Inhalts ein. Die Recipienten wurden dann mit einer Flussspathplatte verschlossen. Das erhaltene Gas war farblos, von eigenthümlichem Geruche, bleichte Pflanzenfarben nicht, griff Glas nur schwach oder vielleicht gar nicht an, zersetzte aber das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und verband sich, Gold und Platin ausgenommen, mit allen Metallen.

Wie schon früher erwähnt, wird das Fluor den Salzbildern zugezählt. Seine Verbindung mit Wasserstoff, die Fluorwasserstoffsäure, ist in der That das Analogon zu Chlorwasserstoffsäure, sie ist vor allen durch die zerstörende Wirkung charakterisirt, welche sie auf Glas ausübt. Die Verbindungen mit den Metallen, die Fluorüre und Fluoride, sind Haloidsalze; Schwefelsäure entwickelt aus denselben Fluorwasserstoffsäure. Die Fluorüre der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser, die der meisten übrigen Metallen sind unlöslich oder schwerlöslish. Bemerkt zu werden verdient, dass Fluorsilber leicht löslich, selbst zerfliesslich ist, während die Verbindungen von Chlor, Brom und Jod mit Silber ganz unlöslich sind, und dass Fluorcalcium unlöslich ist, während die Verbindungen der übrigen Halogene sich leicht in Wasser lösen, selbst zerfliesslich sind. Von der Auffindung und Bestimmung des Fluors wird später bei der Fluorwasserstoffsäure geredet werden.

Das Aequivalent des Fluors lässt sich durch die Zersetzung des Fluorcalciums (Flussspaths) mittelst Schwefelsäure finden. Wird nämlich Fluorcalcium mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht, unter Entweichen von Fluorwasserstoffsäure, schwefelsaurer Kalk, aus welchem die Menge des Calciums berechnet werden kann. Louyet erhielt aus 100 Fluorcalcium im Mittel 174,36 schwefelsauren Kalk. Nach der Formel CaO,SO_3 und wenn $Ca = 20$, $S = 16$, $O = 8$, ist das Aequivalent des schwefelsauren Kalks 68 und sind in 174,36 Gewichtstheilen 51,28 Gewichtstheile Calcium enthalten. — 100 Fluorcalcium bestehen daher, nach Louyet's Versuchen, aus 51,28 Calcium und 48,72 Fluor und auf 20 Calcium (1 Aeq.) kommen 19 Fluor, welche Zahl das Aequivalent repräsentirt, da das Fluorcalcium sicher nach der Formel $CaFl$ zusammengesetzt ist. Bei der Umwandlung des Fluorcalciums in schwefelsauren Kalk durch Behandeln mit Schwefelsäure, entgeht leicht ein kleiner Theil des Fluorcalciums der zersetzenden Wirkung der Säure, wenn man nicht mit einiger Vorsicht operirt, daher ist es gekommen, dass frühere Versuche von Louyet und Berzelius eine etwas grössere Zahl für das Aequivalent des Fluors ergeben hatten (Journal für praktische Chemie, Bd. 47, Seite 104. Pharmaceutisches Centralblatt, 1849, Seite 599. 1847, Seite 325).

Verbindungen des Fluors.

Das Fluor ist das einzige Element, von welchem noch keine Sauerstoffverbindung gekannt ist. Man muss sich dabei erinnern, dass zur Darstellung aller Sauerstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods die Halogene im freien, isolirten Zustande erforderlich sind; man wird also zu Sauerstoffsäuren des Fluors nicht eher gelangen, als bis man einen Weg zur Darstellung des Fluors in grösserer Menge aufgefunden hat.

Mit Wasserstoff bildet das Fluor eine Wasserstoffsäure, welche der Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure entspricht, nämlich die

Fluorwasserstoffsäure.

Syn. Hydrofluorsäure, Flusssäure. — Formel: HFl oder $^{v}H_2\ ^{v}Fl_2$. — Aequivalent 20 oder 250. — In 100: Wasserstoff 5, Fluor 95. — Aequivalentvolumen: 4.

2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas	0,1382	oder	0,125
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Fluorgas	2,6260	„	2,375
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Fluorwasserstoffsäuregas	2,7642	oder	2,500

also berechnetes specif. Gew.: $\frac{2,7642}{4}$ oder $\frac{2,500}{4} = 0,6910$ oder 0,625.

Das Historische über diese Säure, welche durch ihre Eigenschaft, das Glas aufzulösen, von allgemeinem Interesse ist, wurde schon oben Seite 477 im Allgemeinen mitgetheilt. Schwankhardt bemerkte im Jahre 1670, dass man mittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas ätzen könne. Im Jahre 1771 schrieb Scheele diese Wirkung einer eigenthümlichen Säure zu, welche von der Schwefelsäure aus dem Flussspath freigemacht werde. Wenzel stellte zuerst die reine Säure dar, indem er geeignete Metallgefässe dabei benutzte, denn die von Scheele erhaltene Säure war Kieselflusssäure, nicht Flusssäure, da er mit Glasgefässen operirte. Im Jahre 1810 wurden die Darstellung und die Eigenschaften der reinen Säure von Gay-Lussac und Thénard genau studirt, aber sie wurde, nach der damals herrschenden Ansicht über die Säuren, für eine Sauerstoffsäure gehalten. Die Ansicht, dass sie eine Wasserstoffsäure sei, sprach zuerst Ampère aus, und diese Ansicht hat auch jetzt allgemeine Geltung, obgleich die Zusammensetzung der Flusssäure, wegen unserer mangelhaften Kentniss des Fluors, nicht die evidente Gewissheit besitzt, wie die der Salzsäure, nach welcher man sie festgestellt hat. Im wasserfreien Zustande ist die Säure erst in neuester Zeit von Louyet erhalten worden.

Die Säure wird immer durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Flussspath (Fluorcalcium) dargestellt, welches den Ausgangspunkt für

alle Fluorverbindungen bildet. Die Wirkung des Schwefelsäurehydrats auf das Fluorcalcium ist gleich der Wirkung dieser Säure auf Chlornatrium, wodurch Chlorwasserstoffsäure erzeugt wird. Es wird Wasser zerlegt, der Sauerstoff desselben tritt an das Calcium und bildet Kalk, welcher sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kalk verbindet, der Wasserstoff des Wassers tritt an das Fluor und bildet Fluorwasserstoffsäure:

$$HO, SO_3 \text{ und } CaFl \text{ geben } CaO, SO_3 \text{ und } HFl.$$

Es ist, wie man sieht, zur Bildung der Flusssäure Wasser nothwendig und die Beobachtung Kuhlmann's, dass der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure selbst in hoher Temperatur keine Wirkung auf Flussspath ausübt, lässt sich daher leicht erklären. Wenn der Flussspath eine Sauerstoffsäure in Verbindung mit Kalk enthielte, so würde dieselbe eben so gut durch wasserfreie Schwefelsäure, wie durch Schwefelsäurehydrat daraus erhalten werden können.

Da die Flusssäure, wie mehrfach gesagt, das Glas angreift, so kann die Zersetzung des Flussspaths durch Schwefelsäure nicht in Glasgefässen ausgeführt und die Säure nicht in Glas aufbewahrt werden. Man muss Gefässe aus Platin oder Blei anwenden. Auf Platin übt die Säure keine, auf Blei nur eine geringe Wirkung aus, weil das Fluorblei unlöslich ist. Sehr geeignet für den Gebrauch ist eine kleine bleierne, mit einem Abzugsrohre von Platin versehene Destillirblase, wie sie Fig. 141 zeigt.

Fig. 141.



Man bringt in den unteren Theil derselben concentrirte Schwefelsäure und rührt in diese, mittelst eines Platinspatels, völlig kieselsäurefreien, gepulverten Flussspath in solcher Menge ein, dass die Masse noch völlig flüssig bleibt*), setzt den oberen Theil auf, verstreicht die Fugen mit einem Kitte aus Roggenmehl und Wasser und erwärmt nun gelinde über der kleinen Flamme einer Spirituslampe. Nach einiger Zeit tritt aus dem Platinrohre ein saurer Dampf hervor, der an der Luft starke Nebel bildet, äusserst scharf und ätzend ist und welcher, wenn er die Hände des Experimentators trifft, bedenkliche Geschwüre erzeugt. Lässt man den Dampf in eine kleine Flasche von Platin, Gold oder Blei treten, die durch Eis erkältet wird, oder lässt man ihn durch eine Uförmige, erkältete Röhre von Blei gehen, wie sie Figur 142 zeigt, so verdichtet er sich darin zu einer farblosen, rauchenden, sauren, äusserst ätzenden Flüssigkeit, von 1,061 specifischem Gewicht, die bei ohngefähr + 15°C. siedet und noch nicht bei — 20° C. fest wird. Durch Zusatz einer gewissen Menge Wasser erhöht sich das specifische Gewicht auf 1,25 (Davy). Soll die Säure in den Flaschen aufbewahrt

*) Es ist dringend nöthig, nicht zuviel Flussspath zu nehmen, damit nicht die Masse beim Erhitzen fest werde, was zur Folge haben kann, dass das Blei schmilzt.

werden, so müssen diese natürlich mit Stöpseln von gleichem Metalle verschlossen werden. An den bleiernen Flaschen darf sich kein Zinnloth befinden, da Zinn von der Säure sehr leicht gelöst wird.

Fig. 142.

Die auf angegebene Weise gewonnene Säure hielt man für die wasserfreie flüssige Säure, für das verdichtete Flusssäuregas. Nach Louyet ist dieselbe aber wasserhaltig. Als Louyet nämlich den Dampf der Säure über wasserfreie Phosphorsäure gehen liess, die in einem, mit dem Entwickelungsgefässe mittelst Kautschuck verbundenen Platinrohre und einer tubulirten Platinvorlage enthalten war, so erhitzte sich die Phosphorsäure durch Aufnahme von Wasser sehr bedeutend und das so getrocknete Gas konnte dann selbst nicht durch eine Kältemischung verdichtet werden. Die wasserfreie Flusssäure ist daher, wie die Chlorwasserstoffsäure u. s. w. ein Gas, welches unter gewöhnlichem Luftdrucke noch nicht bei — 12° C. verflüssigt wird (Pharmaceutisches Centralbl., 1847. S. 322).

Der Flusssäuredampf wird vom Wasser mit grosser Begierde, unter bedeutender Erhitzung absorbirt. Will man eine wässerige Auflösung der Säure darstellen, so lässt man das äusserste Ende des Platinrohres (Fig. 141) die Oberfläche von Wasser berühren, das sich in einem schräg stehenden durch Eis abgekühlten Platintiegel befindet. Diese verdünnte Säure kann in Glasflaschen aufbewahrt werden, welche man innen mit einem zusammengeschmolzenen Gemische aus Asphalt, Mastix und Terpentinöl (Aetzgrund) überzogen hat. Auch die kleinen kugelförmigen Kautschuckflaschen eignen sich zur Aufbewahrung.

Wenn der Flussspath, wie es häufig der Fall, Schwefelmetalle enthält, so riecht die daraus bereitete Flusssäure nach Schwefelwasserstoff und ist trübe von darin schwimmendem fein zertheiltem Schwefel. Beim Stehen an der Luft wird der Schwefelwasserstoff zersetzt und der Schwefel lagert sich ab. Enthält der Flussspath, was gewöhnlich der Fall, Kieselsäure oder Kieselsäure-Verbindungen, so tritt mit dem Flusssäuredampf zugleich Fluorkieselgas auf, und die Säure wird durch Kieselflusssäure verunreinigt, eine Verunreinigung, die indess für manche Verwendungen der Säure, namentlich auch für die Analyse der Silicate, ohne Bedeutung ist. Vermischt man eine solche Säure mit einem löslichen Kalisalze und verdampft sie auf einem Platinschälchen, so löst sich der Rückstand nicht klar im Wasser, sondern es bleibt unlösliches Fluorkieselkalium zurück. Um die Kieselflusssäure zu entfernen, mischt man der Säure etwas Fluorkalium hinzu, lässt den Niederschlag von Kieselfluorkalium sich absetzen, giesst die Säure davon ab und destillirt sie noch einmal. Man erkennt übrigens den kieselsäurehaltigen Flussspath daran, dass derselbe, mit Schwefelsäure übergossen, schon in der Kälte ein rauchendes Gas liefert, das Fluorkie-

selgas ist. Auf reinen Flussspath wirkt die Schwefelsäure in der Kälte nicht ein.

Wie die Salzsäure, löst auch die Flusssäure die leichter oxydirbaren Metalle unter Freiwerden von Wasserstoffgas auf, indem Fluormetalle entstehen, und nach Berzelius werden selbst Silber und Kupfer unter Wasserstoffentwickelung langsam gelöst *). Auch ungeglühter Kiesel, Bor, Tantal, Zirconium, welche von keiner anderen Säure angegriffen werden, werden von ihr aufgenommen.

Die interessanteste und wichtigste Wirkung der Flusssäure ist aber die, welche sie auf die Kieselsäure ausübt. Sie zersetzt sich nämlich mit der Kieselsäure zu Wasser und gasförmigen Fluorkiesel (3 HFl und SiO_3 geben 3 HO und $SiFl_3$), welcher letztere, wenn Flusssäure im Ueberschusse und Wasser in hinreichender Menge vorhanden ist, sich mit einem Theile der Flusssäure zu einer leicht löslichen, verdampfbaren Säure, der Kieselflusssäure: 3 HFl, 2 $SiFl_3$ verbindet. Trägt man daher Kieselsäure in concentrirte Flusssäure ein, so entweicht, unter äusserst heftiger Erhitzung Fluorkieselgas, ist die Flusssäure aber verdünnt, so entsteht eine klare Lösung von Kieselflusssäure, welche sich beim Eindampfen völlig verflüchtigt. Die höchst feuerbeständige, in manchen Zuständen allen andern Auflösungsmitteln unzugängliche Kieselsäure, (z. B. weisser Sand, Bergkrystall, Quarz) wird also von der Flusssäure nicht allein mit der grössten Leichtigkeit aufgelöst, sondern auch gleichsam verflüchtigt, nämlich in flüchtige Verbindungen verwandelt.

Aber nicht allein die freie Kieselsäure, sondern auch die Kieselsäure in Verbindungen, wie in Mineralien, im Glas, im Porzellan, wird von der Flusssäure und zwar auf gleiche Weise angegriffen und die Verbindungen werden dadurch zersetzt. Lässt man einen Tropfen concentrirte Säure auf eine Glasplatte fallen, so wird derselbe heiss, fängt an zu sieden und verdampft zum Theil als Fluorkiesel, während das Glas zerfressen und mit einem weissen Pulver bedeckt erscheint, den Zersetzungsproducten des Glases: Kieselfluorkalium, Kieselfluorcalcium u. s. w. — Spühlt man diese weg, so erscheint die Stelle des Glases tief eingefressen (siehe übrigens bei Kiesel).

In ähnlicher Weise wie die Kieselsäure löst die Flusssäure einige andere unlösliche Säuren mit Leichtigkeit auf, auf welche weder Salpetersäure noch Schwefelsäure noch Salzsäure einwirken, so Titansäure, Tantalsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure. Es entsteht auch hierbei Wasser aus dem Sauerstoff dieser Säuren und dem Wasserstoffe der Flusssäure, und es werden Superfluoride der Metalle gebildet, welche sich, bei Gegenwart von Wasser, mit überschüssiger Flusssäure verbinden.

Die zerstörende Wirkung, welche der Flusssäuredampf und die Lösung der Flusssäure auf Glas ausüben, wird benutzt, um in Glas zu

*) Nach Regnault soll man aber silberne Flaschen zum Aufbewahren der Säure nehmen können.

ätzen. Da die völlige Reinheit der Säure hierbei von geringer Bedeutung ist, so kann man die Säure, wenn mit deren Dampf geätzt werden soll, in steinzeugenen Gefässen mit der Schwefelsäure erhitzen, besser ist es aber doch, bleierne Kästen zu nehmen*). Das zu ätzende Glas erhält zuvörderst einen Ueberzug von Aetzgrund, den man mittelst eines Pinsels entweder im geschmolzenen Zustande auf das erwärmte Glas, oder als Auflösung aufträgt. Zur Darstellung des Aetzgrundes wird Mastix mit Asphalt und Wachs zusammengeschmolzen und etwas Terpentinöl zugesetzt, um die Masse weniger spröde zu machen, oder werden die genannten Substanzen in rectificirtem Terpentinöl gelöst**). Auch durch weisses Wachs allein, das man auf das hinreichend erwärmte Glas aufträgt, lässt sich der schützende Ueberzug hervorbringen, aber er ist dann weit weniger haltbar. Mittelst eines zugespitzten Messingdrahts oder Eisendrahts, die man als Grabstichel gebraucht, werden hierauf in den Ueberzug die zu ätzenden Zeichnungen gravirt, so dass das Glas an diesen Stellen völlig bloss zu liegen kommt. Man erwärmt nun das Gefäss, in welchem sich der Flussspath und die Schwefelsäure befinden, sehr mässig und setzt das zu ätzende Glas einige Zeit den sich entwickelnden Säuredämpfen aus. Der Ueberzug wird schliesslich mittelst Werg oder Papier, die man in Terpentinöl getaucht hat, weggenommen, wonach man die gravirten Stellen, je nach der Zeitdauer, welche sie den Dämpfen ausgesetzt waren, verschieden tief geätzt findet. Will man nicht mit den Säuredämpfen, sondern mit der flüssigen, wässerigen Säure ätzen, so wird diese auf die zu ätzenden Stellen gegossen oder mittelst eines Pinsels aufgetragen. Das Resultat ist nicht völlig dasselbe, je nachdem man mit Flusssäuredampf oder mit der flüssigen Säure ätzt. In jenen Fällen erscheinen nämlich die geätzten Züge trübe, undurchsichtig und dadurch deutlicher, weil die entstehenden Zersetzungsproducte des Glases zum Theil als rauher Ueberzug in den vertieften Stellen zurückbleiben, während sie beim Aetzen mit flüssiger Säure weggespühlt werden, was zur Folge hat, dass die gravirten Züge durchsichtig erscheinen.

Der Chemiker benutzt ausserdem die Wirkung der Flusssäure auf Kieselsäure zur Analyse der Kieselsäure-Verbindungen (siehe Kieselsäure) und um das Vorkommen von Fluor nachzuweisen. Man rührt die auf Fluor zu untersuchende Substanz in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure an, bedeckt den Tiegel mit einer Glasplatte, die mit Aetzgrund überzogen ist, in welchen man einige Züge gravirt hat, erwärmt den Tiegel von Zeit zu Zeit sehr vorsichtig und lässt die Glasplatte bis zu 12 Stunden der Einwirkung der Dämpfe ausgesetzt. Enthält die Substanz Fluor, so zeigen sich nach dem Reinigen der Platte die Züge vertieft. Ist die Menge des Fluors sehr klein, so ist die Aetzung nicht

---

*) Ich benutze einen Pappkasten, der im Boden mit einer runden Oeffnung versehen ist, in welche ein grosser Platintiegel passt.

**) Man empfiehlt 6 Mastix, 1 Asphalt, 1 Wachs.

sogleich zu erkenen, sie wird aber sichtbar, wenn man das Glas anhaucht. Auf diese Weise lässt sich das Fluor in vielen fluorhaltigen Mineralien, in dem Email der Zähne, der Knochen, dem Sinter der Mineralwässer erkennen. Enthalten die Substanzen Verbindungen, welche von Essigsäure gelöst werden, so kann man diese vorher durch concentrirten Essig ausziehen, und so die Fluorverbindungen gleichsam concentriren (Knochen, Sinter). Das Vorkommen grösserer Mengen von Kieselsäure verhindert die Reaction, weil dann durch die Schwefelsäure nicht Flusssäure, sondern Fluorkieselgas entwickelt wird. In diesem Falle kann die Behandlung der zu untersuchenden Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure in dem Fig. 141 abgebildeten Destillirapparate vorgenommen und das auftretende Gas in Wasser geleitet werden. Ist die Menge des Fluorkieselgases nicht zu gering, so giebt es sich durch die Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure beim Zusammentreffen mit Wasser zu erkennen, und lässt man die klare, saure Lösung auf einem Uhrschälchen verdampfen, so zeigt sich das Glas nach dem Eintrocknen angefressen, indem die Flusssäure der Kieselflusssäure beim Verdampfen das Glas angreift (siehe Kieselflusssäure). Erhitzt man die auf Fluor zu prüfende Substanz, innig mit Phosphorsalz gemengt, am Ende einer, an beiden Seiten offenen Glasröhre auf einem dünnen Platinbleche, das man in die Röhre geschoben hat, über einer Spiritusflamme, so dass die Flamme zum Theil in die Röhre hineingetrieben wird, so entweicht Flusssäure oder Fluorkiesel, wenn Fluor vorkommt, und die Tropfen, welche sich im oberen Theile der Röhre verdichten, hinterlassen beim Trocknen einen matten Fleck (Berzelius).

Die quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluorverbindungen hat oft ausserordentliche Schwierigkeiten, sie ist in neuerer Zeit der Gegenstand einer trefflichen Untersuchung von H. Rose gewesen (Journal für praktische Chemie, Bd. 49, Seite 309. Handbuch der analytischen Chemie). Aus den Lösungen der Fluormetalle, z. B. von Fluorkalium oder Fluornatrium wird das Fluor als Fluorcalcium durch Chlorcalcium oder salpetersauren Kalk gefällt. Sind die Lösungen sauer, so darf man sie nicht mit Ammoniak neutralisiren, sondern man muss kohlensaures Natron dazu anwenden und dem Niederschlage nach dem Glühen den beigemengten kohlensauren Kalk durch Essigsäure entziehen. Unlösliche Fluor-Verbindungen pflegt man durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu zerlegen und so eine Lösung darzustellen, welche Fluorkalium oder Fluornatrium enthält. Fluorcalcium wird auf diese Weise nur bei Zusatz von Kieselsäure vollständig zersetzt; aus der Lösung fällt man dann zuerst die vorhandene Kieselsäure durch kohlensaures Ammoniak und hierauf das Fluor durch ein Kalksalz als Fluorcalcium. Besonders erschwert wird die Bestimmung des Fluors durch das gleichzeitige Vorkommen von Phosphorsäure, weil diese Säure ebenfalls durch Kalksalze niedergeschlagen wird (siehe hierüber a. a. O.)

Verbindungen des Fluors mit Stickstoff, Chlor, Brom und Jod sind

nicht gekannt, eine Verbindung mit Schwefel erhielt Davy in Gestalt einer rauchenden Flüssigkeit durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Schwefel in Platingefässen.

Phosphor.

Zeichen: P oder Ph. — Aequivalent: 31 oder 387,5 (Schrötter), 32 oder 400 (Pelouze). — Specif. Gew. des Dampfes: 4,284 oder 3,875. — 1 Vol. Phosphordampf = 1 Aequivalent, also Aequivalentvolumen: 1. — Berzelius nahm an, dass bei dem Phosphor, wie bei dem Stickstoff, das Aequivalent von 2 Atomen ausgemacht werde; nach ihm daher Atomgewicht des Phosphors: 193,75 (O = 100), Atomvolumen 1/2.

Die leichte Entzündbarkeit und das Leuchten, von welchem der Phosphor seinen Namen hat (το φῶς, das Licht; φέρω ich trage; φωσφορος, Lichtträger), sind Ursache, dass derselbe immer ein Gegenstand von allgemeinem Interesse gewesen ist.

Die Eigenschaften des Phosphors gestatten nicht, dass derselbe im freien Zustande in der Natur vorkommt. Er findet sich im Mineralreiche stets im oxydirten Zustande, als Phosphorsäure. Die Posphorsäure kann aber, wegen ihrer Löslichkeit in Wasser und wegen ihres kräftigen Vereinigungsstrebens zu Basen, ebenfalls nicht frei vorkommen, sondern sie ist immer an Basen gebunden. Das wichtigste phosphorsäurehaltige Mineral der älteren Formation ist der Apatit (phosphorsaurer Kalk mit Fluorcalcium oder Chlorcalcium); ausserdem sind bemerkenswerth: der Wawellit (wasserhaltige phosphorsaure Thonerde) und das Grünbleierz (phosphorsaures Bleioxyd mit Chlorblei und Fluorblei). Im Allgemeinen finden sich diese Mineralien nicht in beträchtlicher Menge angehäuft*), aber Beimengungen von phosphorsäurehaltigen Mineralien, und zwar wahrscheinlich von Apatit, kommen in den meisten Gesteinen vor, und fehlen daher auch nie in der durch Verwitterung der Gesteine entstandenen Ackerkrume. In der That gehört die Phosphorsäure zu den allerverbreitetsten Körpern. Der Gehalt an Phosphorsäure in diesen Gesteinen und in der Ackererde ist indess so gering, dass er durch die chemische Analyse nicht immer leicht nachgewiesen werden kann, und dass er früher, bei dem unvollkommenern Zustande der analytischen Chemie übersehen wurde.

Der Phosphor würde eine äusserst kostbare Substanz sein, wenn man hinsichtlich seiner Abscheidung auf die im Mineralreiche vorkommenden Phosphorsäure-Verbindungen angewiesen wäre. Glücklicherweise arbeiten die Planzen und die Thiere dem Chemiker vor. Die Pflanzen sammeln bei ihrem Wachsthume die Phosphorsäure-Verbindungen des Bo-

*) In Spanien, Provinz Estremadura, sollen ganze Hügel von phosphorsaurem Kalk vorkommen.

dens und häufen sie in sich an, so dass beim Verbrennen derselben eine Asche bleibt, die oft unendlich reicher an Phosphorsäure-Salzen ist, als die Erde, welche die Pflanzen trug*). So enthält z. B. die Asche der Getreidekörner beträchtliche Mengen von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. Aber auch die Pflanzenasche dient noch nicht zur Gewinnung von Phosphor. Die Thiere, welche von Pflanzenkost leben, die Grasfresser oder Kräuterfresser, halten wiederum die Phosphorsäure-Verbindungen der Pflanzen in ihrem Körper zurück, indem sie dieselben besonders zur Bildung ihres Knochengerüstes verwenden, dessen unorganische Bestandtheile vorzüglich phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk sind. Die Knochen sind nun jetzt das auschliessliche und deshalb so schätzbare Material für die Bereitung des Phosphors.

Nur, wie gesagt, der Umstand, dass die Pflanzen und Thiere dem Chemiker und Fabrikanten vorarbeiten, dass sie die Phosphorsäure-Verbindungen, welche in so äusserst geringer Menge in dem Ackerlande vorkommen, gleichsam concentriren, macht es möglich, den Phosphor so wohlfeil herzustellen, als es wirklich geschieht. Mit dem Jod (Seite 452), dem Kali und den Kalisalzen verhält er sich ganz ähnlich.

Der im Körper nicht verbrauchte oder ausgenutzte Antheil der Phosphor-Verbindungen wird durch den Harn und die festen Excremente ausgestossen und kehrt so in der Form von Dünger wieder in die Pflanzen zurück. Der Harn ist reich an Phosphorsäure-Salzen und die festen Excremente der knochenfressenden Thiere bestehen bisweilen ganz aus Knochenerde.

In organischer Verbindung kommt der Phosphor im Gehirnfette, im Eieröle und in den sogenannten eiweissartigen Körpern vor.

Brand in Hamburg entdeckte den Phosphor im Jahre 1669 zufällig bei der Bearbeitung von Harn, aber Kunkel veröffentlichte zuerst den Process der Bereitung desselben. Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts blieb der Harn fast die alleinige Quelle des Phosphors, und da die Ausbeute eine sehr geringe, stand der Phosphor sehr hoch im Preise. Hellot erhielt 1737 aus drei Oxhoften verdampften, gefaulten Harns eine Unze Phosphor. Henckel und Marggraff verdampften den gefaulten Harn unter Zusatz von Chlorblei, und gewannen dadurch $2^1/_2$ Unze Phosphor aus 9 bis 10 Pfd. eingedickter Masse. Interessant ist, dass man erkannte, es werde die Ausbeute an Phosphor erhöht, wenn die Personen, von denen der Harn gesammelt wurde, Bier tranken**). Giobert fällte

*) Da Verwesung nichts Anderes ist als langsame Verbrennung, so bleibt natürlich bei der Verwesung derselbe Rückstand, welcher bei dem Verbrennen bleibt; man könnte ihn Verwesungsasche nennen. Die Phosphorsäure der Mineralien der jüngeren Formationen stammt aus den Pflanzen der früheren Perioden her und noch jetzt sehen wir z. B. phosphorsäurehaltige Eisenerze enstehen, da wo Pflanzen bei Gegenwart von eisenhaltigem Wasser verwesen oder vermodern.

**) Aus der Gerste gehen nämlich die Phosphorsäure-Salze in das Bier ein, und

den frischen Harn mit einem Bleisalze und erhielt einen Niederschlag, welcher bei der Destillation 14 bis 18 Proc. Phosphor lieferte. Aber erst als Gahn oder Scheele in der Mitte des vorigen Jahrhunderts entdeckten, dass der erdige Theil der Knochen aus phosphorsaurem Kalk bestehe, wurde den Chemikern die reichliche und vortheilhafte Quelle des Phosphors bekannt, welche man noch jetzt benutzt (Donavan, Journal für prakt. Chemie, Bd. 54, Seite 103).

Der hohe Preis des Phosphors zur Zeit, als man denselben aus Harn darstellte, kann nicht auffallen; im Jahr 1730 kostete die Unze (2 Loth) desselben in England 10 Ducaten, in Amsterdam 16 Ducaten (Kopp's Geschichte der Chemie), aber auch selbst dann, als man schon den im Allgemeinen noch jetzt üblichen Weg zu seiner Bereitung befolgte, war derselbe eine theuere Substanz, weil er nur spärlich in den Laboratorien der Chemiker und in den Apotheken benutzt worden und zur Darstellung einiger weniger Präparate diente.

Seitdem nun aber ganz enorme Mengen des Phosphors, namentlich zur Fabrikation der Reibzündhölzchen verbraucht werden, ist der Preis ausserordentlich niedrig geworden; das Pfund kostet jetzt ohngefähr einen Thaler, das ist so viel, wie man noch vor nicht sehr langer Zeit für die Unze zahlen musste. Wiederum eine Bestätigung des Erfahrungssatzes: dass der Preis der Präparate in dem Maasse sinkt, als ihr Verbrauch sich steigert, weil nur dann die fabrikmässige Darstellung eintritt und lohnend wird.

Die Eigenschaften des Phosphors, welche man für seine Abscheidung kennen muss, sind: die Leichtschmelzbarkeit, die Flüchtigkeit — er kann destillirt werden — und die Leichtentzündbarkeit.

Im kleinen Maassstabe lässt sich der Phosphor nicht mit Vortheil darstellen. Er wird in grossen Quantitäten in Fabriken und zwar, wie schon gesagt, aus Knochen bereitet. Man operirt in der Regel auf folgende Weise. Man zerstört, durch Brennen in besonderen Oefen, die organischen Bestandtheile der Knochen, so dass nur die Knochenerde zurückbleibt, man brennt, mit einem Worte, die Knochen weiss. Die Knochenerde, von welcher man nach der Beschaffenheit der Knochen ohngefähr 40 bis 50 Procent gewinnt, ist im Wesentlichen sogenannter basisch phosphorsaurer Kalk: $3\,CaO, PO_5$ und kohlensaurer Kalk: CaO, CO_2, und muss nun, da sie bei dem Brennen ganz die Structur der Knochen behält, durch aufrechtstehende rollende Mühlsteine zu einem feinen Pulver, Knochenerde zermahlen werden, um sie durch Schwefelsäure leicht zersetzen zu können. Diese Zersetzung wird in Gefässen von Gusseisen oder in Gefässen von Holz, die mit Blei ausgeschlagen sind, bewerkstelligt. Man wendet von der Säure so viel an, dass auf 1 Aequivalent des phosphorsauren Kalks 2 Aeq. derselben kommen, das ist auf 100 Knochenasche

---

sie werden dann bei dessen Genusse durch den Harn aus den Körper geschafft.

60 bis 66 concentrirte Säure oder 100 Säure von 50° B. Man bringt zuerst 100 Liter siedendes Wasser in die Gefässe, setzt hierauf 40 Kilogrammen Säure von 50° B. hinzu und rührt dann 40 Kilogrammen Knochenasche ein, wobei starkes Aufschäumen stattfindet, in Folge des Entweichens der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalk. Sobald das Aufschäumen nachgelassen hat, werden wiederum 100 Liter Wasser, 40 Kilogrammen Säure und 40 Kilogrammen Asche zugesetzt und dies darauf noch zweimal mit gleichen Mengen der Materialien wiederholt.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den basisch phosphorsauren Kalk entzieht demselben die Säure 2 Aeq. Kalk, indem sie mit diesem schwerlöslichen schwefelsauren Kalk (Gyps) bildet, und es entseht dadurch sogenannter saurer phosphorsaurer Kalk, eine Verbindung, welche auf 1 Aeq. Phosphorsäure 1 Aeq. Kalk und 2 Aeq. Wasser als Basen enthält und welche in Wasser leicht löslich ist. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix} CaO \\ CaO \\ CaO \end{matrix}\right\}, PO_5 \text{ und } \begin{matrix} HO, SO_3 \\ HO, SO_3 \end{matrix} \text{ geben } \left.\begin{matrix} CaO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\}, PO_5 \text{ und } \begin{matrix} CaO, SO_3 \\ CaO, SO_3. \end{matrix}$$

Um die Zersetzung möglichst vollständig zu bewirken, hält man die Masse in den Gefässen 12 Stunden lang, unter öfterem Umrühren, heiss, dann lässt man 8 bis 10 Stunden absetzen, zieht hierauf die klare Lösung des sauren phosphorsauren Kalks ab, colirt sie durch ein wollenes Tuch und concentrirt sie dann durch Eindampfen in Bleipfannen. Der Gyps wird systematisch ausgelaugt, nämlich so, dass die erhaltenen schwachen Laugen wiederholt durch neue Menge desselben passiren, um sie zu verstärken ehe sie zum Verdampfen kommen. Das Eindampfen wird in der Pfanne bis zu 50° B., nämlich bis zur Syrupsconsistenz fortgesetzt, wonach man $^1/_5$ vom Gewichte des Syrups Kohlenpulver zugiebt, und die Masse in gusseisernen Kesseln, unter fortwährendem Umrühren und zuletzt bei sehr hoher Temperatur, bei anfangender Rothglühhitze, bis zur völligen Trockne bringt, um das basische Wasser des sauren phosphorsauren Kalks möglichst vollständig zu entfernen.

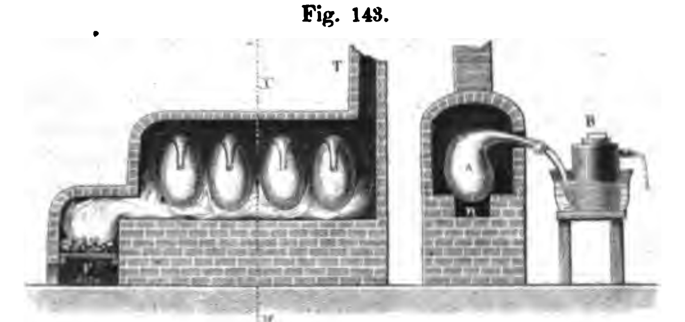
Das möglichst trockne Gemenge, welches CaO, PO_5 enthält, wird hierauf durch heftiges Glühen in Retorten zersetzt, wobei $^2/_3$ der Phosphorsäure durch die Kohle reducirt und der frei gewordene Phosphor verflüchtigt, abdestillirt wird, während die übrige Phosphorsäure, mit dem Kalk verbunden, als basisch phosphorsaurer Kalk zurückbleibt, der durch die Kohle keine Zersetzung erleidet:

$$\begin{matrix} CaO, PO_5 \\ CaO, PO_5 \\ CaO, PO_5 \end{matrix} \text{ und } 10\,C \text{ geben } \left.\begin{matrix} CaO \\ CaO \\ CaO \end{matrix}\right\}, PO_5 \text{ und } 2P \text{ und } 10\,CO.$$

Die Destillation wird aus Retorten von Steinzeug oder besser von feuerfestem Thon oder Tiegelmasse vorgenommen, welche man mit einem Breie von Thon und Pferdemist beschlägt, den man langsam und vollständig austrocknen lässt. Man bringt das heisse Gemenge von Kohle

und Kalksalz in die Retorten, so dass diese zu $^3/_4$ davon angefüllt werden. Die gefüllten Retorten kommen in einen Flammenofen, Fig. 143,

Fig. 143.



zu stehen, und an ihren Hals wird, als Vorstoss, ein Kupferrohr befestigt, das in ein Rohr der kupfernen Vorlagen *B* eintritt. Man benutzt als Kitt, als Lutum, ein Gemenge aus gelöschtem Kalk, Eiweiss, Eisenfeile, Schwefelpulver und Blut oder ein Gemenge aus fettem Thon und Leinöl. Die Vorlagen stehen in einem Behälter mit Wasser und sind bis zu einer gewissen Höhe mit Wasser gefüllt; ihre obere, mit einem Deckel geschlossene Oeffnung ist soweit, dass man mit der Hand eingehen kann, ausserdem befindet sich an der Seite eine Röhre zum Entweichen der Gase und Dämpfe und tiefer unten eine durch einen Kork verschlossene Röhre, mittelst welcher der Wasserstand im Innern regulirt werden kann.

Man steigert in den ersten 12 Stunden die Temperatur nur allmälig. Anfangs entweicht Luft und Wasserdampf, welcher von dem noch zurückgehaltenen Wasser des Gemenges herrührt, dann treten Kohlenoxyd und Wasserstoffgas auf, die durch Einwirkung der Kohle auf den Wasserdampf bei Glühitze sich bilden (HO und C geben CO und H), bei mehr gesteigerter Temperatur, wenn der Phosphor zu destilliren anfängt, entwickelt sich Phosphorwasserstoff, der an der Mündung des Ableitungsrohrs mit weissem Rauche verbrennt. Die Destillation wird, zuletzt bei dem heftigsten Feuer, fortgesetzt, so lange noch brennbare Gase und Dämpfe auftreten; sie dauert in der Regel 60 Stunden. Wenn während derselben die Temperatur der Vorlagen sich zu sehr erhöht, kühlt man dieselben durch kaltes aufspritzendes Wasser ab, und wird der Stand des Wassers in den Vorlagen durch den übergegangenen Phosphor zu sehr erhöht, so lässt man, um den Druck zu mindern, einen Theil des Wassers durch die oben erwähnte Röhre abfliessen.

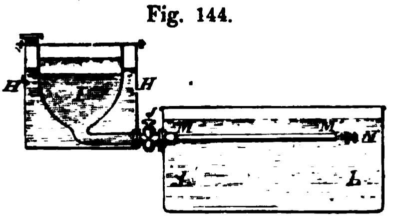
Dem erhaltenen rohen Phosphor sind Phosphoroxyd, Kohle und andere fremde Substanzen beigemengt; um ihn zu reinigen, presst man ihn im geschmolzenen Zustande durch Leder. Man schmilzt zuerst den rohen Phosphor in Töpfen, welche im Wasserbade auf 60° C. erwärmt werden, unter Wasser zu einer Masse zusammen, bindet diese, nach dem Erkalten, in feuchtes Leder, legt den Sack in einen starken, kupfer-

nen Durchschlag, der sich auf einem festen Gestelle, in einem mit Wasser von 50° C. gefüllten Behälter befindet und lässt nun durch eine Pressvorrichtung einen allmälig steigenden Druck auf den Sack wirken. Der geschmolzene durchgepresste Phosphor sammelt sich auf dem Boden des Wasserbehälters an.

Man ist gewohnt den Phosphor in Gestalt von Stangen zu verkaufen. Um ihm diese Form zu geben, taucht man Glasröhren von entsprechender Weite, die sich nach dem einen Ende zu etwas verjüngen, in den unter Wasser stehenden geschmolzenen Phosphor und macht diesen, durch Ansaugen, in die Röhren steigen, mit der Vorsicht, dass auch ein wenig Wasser in den Röhren über den Phosphor steht; dann schliesst man die gefüllte Röhre oben mit dem Daumen und taucht sie schnell in ein Gefäss mit kaltem Wasser, wo der Phosphor erkaltet. In Folge der Zusammenziehung, welche beim Erkalten stattfindet, lassen sich die Stangen leicht aus den Röhren herausstossen.

Die folgende einfache Vorrichtung macht diese etwas mühsame Methode, den Phosphor zu formen, überflüssig. Der Phosphor wird in dem Gefässe *J*, (Fig. 144), das sich in dem Wasserbade *H' H* befindet, unter Wasser eben bis zum Schmelzen erwärmt. Schiebt man nun in das Rohr des Hahnes J, das durch die Wand eines Wasserbehälters *L'L* hindurch geht, eine passende Glasröhre *MM'* und öffnet man dann den Hahn, so fliesst der Phosphor bis fast ans Ende dieser Röhre und erstarrt darin.

Fig. 144.



Nachdem der Hahn geschlossen ist, hält man die Röhre mit dem Daumen zu, oder verstopft sie durch den Stöpsel *N*, und taucht sie in kaltes Wasser. Der erstarrte Phosphor wird dann ausgestossen und die Röhre von Neuem gefüllt (Payen, Gewerbschemie, von Fehling). Einen andern ähnlichen, aber wie es scheint noch zweckmässigeren Apparat zum Formen der Phosphorstangen hat Seubert angegeben (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 49, Seite 346). Die Glasröhre *MM'* ist bei demselben nur fusslang und in der Röhre des Hahnes befestigt, und sie liegt zur Hälfte in warmem (44° C.) zur anderen (vorderen) Hälfte in kaltem Wasser. Zieht man die im vorderen, kalten Theile der Röhre erstarrte Phosphorstange langsam heraus, so fliesst der flüssige Phosphor in diesen Theil nach und erstarrt hier auch, während man die hervorgezogene Phosphorstange mit einer Scheere abschneidet. Befinden sich zwei Röhren neben einander, die man abwechselnd wirken lässt, so kann man in einer Viertelstunde 16 bis 20 Pfund Phosphor in Stangenform bringen.

Da die Stangenform für die Verwendung des Phosphors nicht gerade die geeignetste Form ist, so hat man neuerlich angefangen, den Phosphor in der zweckmässigern Form von Körnern oder Tropfen in den Handel zu

bringen. Um ihm diese Form zu geben, giesst man in das Gefäss *L'L* (Fig 144), welches kaltes Wasser enthält, vorsichtig eine 6 bis 8 Centimeter (3 Zoll) hohe Schicht warmen Wassers (40 bis 45° C.), so dass sich dieselbe nicht mit dem kalten Wasser mischt. Man öffnet dann den Hahn *J* gerade nur so weit, dass der Phosphor tropfenweis abfliesst; jeder Tropfen erstarrt dann in dem unteren kalten Wasser.

Die Ausbeute an Phosphor beträgt 8 bis 10, also durchschnittlich 9 Procent vom Gewichte der Knochenasche; jede Retorte liefert ohngefähr 1,2 Kilogrammen. Wie sich aus dem ergiebt, was oben über den chemischen Process bei der Darstellung des Phosphors gesagt ist, werden nur $^2/_3$ des Phosphors der in den Knochen enthaltenen Phosphorsäure erhalten. Es könnte daher zweckmässiger scheinen, aus dem sauren phosphorsauren Kalk vorher möglichst allen Kalk zu entfernen, um die Ausbeute an Phosphor zu vermehren; dem ist aber nicht so; der saure phosphorsaure Kalk kann wasserfrei erhalten werden, die Phosphorsäure aber hält selbst nach dem Glühen noch Wasser zurück, welches bei dem Processe, wie oben erwähnt, die Bildung von Phosphorwasserstoff, also einen Verlust an Phosphor herbeiführt. Auch würde ein grosser Theil des Phosphorsäurehydrats unzersetzt sich verflüchtigen, da dasselbe in der Glühhitze flüchtig ist und zwar bei einer Glühhitze, wo die Kohle noch nicht reducirend darauf wirkt. Der saure phosphorsaure Kalk ist höchst feuerbeständig, er hält die Phosphorsäure bis zu der Temperatur fest, bei welcher die Kohle darauf wirkt.

Der Vorwurf, welchen man dem beschriebenen Verfahren zur Gewinnung des Phosphors mit Recht machen kann, ist der, dass bei demselben ein höchst nutzbarer Bestandtheil der Knochen, die organische Substanz, ganz ungenutzt bleibt, nämlich durch Feuer zerstört wird. Die Fabrikation des Phosphors lässt sich aber mit der Fabrikation von Ammoniaksalzen, oder Leim, oder von beiden verbinden, wo dann dieser Vorwurf wegfällt. Man kann den Knochen vor der Verarbeitung auf Phosphor, durch Kochen mit Wasser unter starkem Druck, den Knorpel entziehen und aus der Flüssigkeit Leim gewinnen, oder man kann die Knochen der trockenen Destillation unterwerfen, um eine ammoniakalische Flüssigkeit zu erhalten (s. Salmiak) oder man kann endlich aus ihnen, durch verdünnte Salzsäure die Knochenerde auflösen, den rückständigen Knorpel auf Leim verarbeiten, die Salzsäure-Lösung mit rohem kohlensaurem Ammoniak fällen, wodurch eine Lösung von Salmiak und etwas Chlorcalcium entsteht und basisch phosphorsaurer Kalk niederfällt, und diesen nun wie die Knochenasche weiter behandeln (Payen a. a. O.). Da man jetzt in den Zuckerfabriken fast ausschliesslich gekörnte Knochenkohle anwendet, so sammelt sich in den Beinschwarzfabriken eine ausserordentliche Menge feines Pulver an, das bis jetzt kaum zu verwerthen ist, das daher ein billiges Material für die Bereitung von Phosphor abgäbe.

Donavan hat neuerlichst wiederum die Destillation des Phosphors aus dem phosphorsauren Bleioxyd empfohlen. Aus den gröblich zermah-

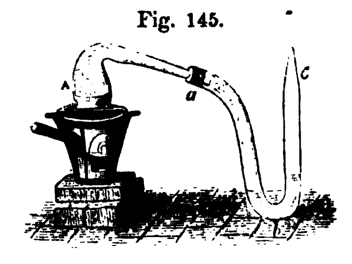
lenen oder in kleine Stücke zerschlagenen Knochen wird, nach ihm, die Knochenerde mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der zurückbleibende Knorpel auf Leim verarbeitet, die Salpetersäure-Lösung mit Bleizucker versetzt, der entstehende Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd ausgewaschen, bei Glühhitze getrocknet und dann mit $^1/_5$ seines Gewichts der Destillation unterworfen. Auch für gebrannte Knochen soll das Verfahren benutzt werden (Journ. für prakt. Chemie Bd. 54, S. 103).

Der Phosphor, wie er in Stangenform im Handel vorkommt, — wir wollen ihn als gewöhnlichen Phosphor bezeichnen — ist farblos durchsichtig oder gelblich durchscheinend, wachsartig. Sein specif. Gewicht ist von Schrötter bei 10° C. zwischen 1,826 bis 1,84 gefunden worden. Er lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur wie Wachs schneiden und zeigt auf dem Schnitte Wachsglanz; in der Kälte ist er spröde, in der Wärme wird er weicher und schmilzt bei 44°,3 C. (Schrötter, Desains), — wobei er die bemerkenswerthe Ausdehnung von 0,0314 seines Volumens erleidet, — zu einer das Licht sehr stark brechenden Flüssigkeit. Unter gewissen Umständen bleibt er nach dem Schmelzen sehr lange bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, so z. B. wenn er langsam unter einer alkalischen Flüssigkeit erkaltet. Bei ohngefähr 290° C. siedet er und verwandelt sich in einen farblosen Dampf, aber auch schon bei gewöhnlicher und selbst sehr niedriger Temperatur verdampft er bemerkbar. Das specif. Gewicht des Dampfes ist von Dumas: 4,335, von Mitscherlich: 4,58 gefunden worden, was mit dem aus dem Aequivalente berechneten specifischen Gewichte fast ganz übereinstimmt. Das Aequivalentvolumen des Dampfes ist 1.

Die specifische Wärme des Phosphors im starren Zustande ist nach Desains: 0,194, nach Person 0,1788; im flüssigen Zustande, nach Letzterem, 0,2045; die latente Wärme des flüssigen Phosphors: 5,034 (Person).

Man kann den Phosphor, da er bei nicht sehr hoher Temperatur siedet, leicht in Glasapparaten destilliren, muss aber dabei, wegen der leichten Entzündbarkeit desselben, gewisse Vorsichtsmassregeln anwenden. Will man nur kleine Mengen destilliren, so bringt man den Phosphor in eine kleine gläserne Retorte *A* (Fig. 145) und steckt den Hals derselben in eine etwas weite Uförmig gebogene Röhre *abc*, welche zum Theil mit Wasser gefüllt ist, so dass das Innere der Retorte mit der äusseren Luft nicht in Verbindung steht und auch der überdestillirte Phosphor von der Berührung mit der Luft abgeschnitten ist. Erhitzt man die Retorte, so dehnt sich die Luft aus, drückt das Wasser in dem einen Schenkel der Uförmigen Röhre herunter und macht, dass es in dem anderen Theile steigt, bis die Luft

Fig. 145.



endlich in Form von Blasen entweicht. Bald fängt der Phosphor an zu sieden, er destillirt über und verdichtet sich in der U förmigen Röhre, woselbst er flüssig bleibt, wenn das Wasser wärmer als 40° ist. Hört die Destillation auf, oder lässt sie überhaupt nach, so kann ein Zurücksteigen statthaben, welches aber bei einem zweckmässig eingerichteten Apparat nicht gefährlich ist. Bei der Abkühlung der Retorte verdichten sich nämlich die Phosphordämpfe, es entsteht darin ein leerer Raum, und durch den Druck der Luft steigt das Wasser dann in dem Schenkel *a* der Röhre; ist dieser nicht hinlänglich geräumig, so kann dasselbe leicht bis in die Retorte gelangen, welche in diesem Falle mit Explosion zerspringen würde: man läuft hierbei Gefahr, sich am Phosphor schwer zu verbrennen. Ist jedoch der Schenkel *a* gross genug, um alles Wasser aufzunehmen, so dringt die Luft in Form von Blasen in die Retorte, und man hat keine Explosion zu befürchten. Die Röhre *a b* versieht also zugleich die Stelle einer Vorlage und einer Sicherheitsröhre (Regnault).

Im Wasser ist der Phosphor ganz unlöslich, aber er erleidet bei längerem Aufbewahren unter Wasser eine Veränderung, von welcher weiter unten geredet werden wird. Aether, ätherische Oele und fette Oele nehmen ihn in geringer Menge auf; die Auflösungen in Aether und fetten Oelen sind resp. als *Aether phosphoratus* und als *Linimentum phosphoratum* officinell. Schwefelkohlenstoff löst ihn in grosser Menge und auch Chlorschwefel und Schwefelphosphor lösen ihn reichlich. Aus der Auflösung in Schwefelphosphor, wie sie durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Phosphor und 1 Thl. Schwefel unter Wasser erhalten wird, krystallisirt er, nach Mitscherlich, beim Erkalten in grossen Rhomben-Dodekaëdern; auch aus der Auflösung in Chlorschwefel lässt er sich krystallisirt erhalten. Verdunstet seine Lösung in Schwefelkohlenstoff allmälig unter Wasser, so bleibt der Phosphor flüssig zurück und er behält dann den flüssigen Zustand lange Zeit (Pharm. Centralb. 1851. S. 175).

An der Luft oxydirt sich der Phosphor langsam, es bilden sich um ihn, besonders wenn die Luft warm und feucht ist, unter Verbreitung eines knoblauchähnlichen Geruchs, weisse Nebel von phosphoriger Säure, welche, so wie der Phosphor selbst, leuchten. Schreibt man z. B. mit einer Phosphorstange auf eine Fläche, so leuchten die Züge im Dunkeln.

Bei dieser langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter warmer Luft wird der Sauerstoff der Luft in einen höchst activen Zustand versetzt, er wird ozonisirt, in Ozon-Sauerstoff umgewandelt. In diesem Zustande wirkt er bei gewöhnlicher Temperatur so energisch wie das Chlor. Bringt man z. B. in eine geräumige Flasche eine Stange Phosphor und so viel lauwarmes Wasser, dass der Phosphor etwa zur Hälfte bedeckt wird, so färbt nach einigen Minuten die Luft der Flasche Jodkaliumkleister blau, wie es chlorhaltige Luft thut (siehe Ozon).

In vollkommen trockener Luft kann die langsame Oxydation des Phosphors nicht fortschreiten, weil die entstehende phosphorige Säure

einen Ueberzug auf demselben bildet, ist aber die Luft feucht, so zieht die Säure Feuchtigkeit an, er bedeckt sich mit Tropfen und zerfliesst mit der Zeit völlig zu einer sauren Flüssigkeit. Wegen dieser Oxydation an der Luft bewahrt man den Phosphor unter Wasser auf.

Der Geruch, welchen der Phosphor bei der langsamen Oxydation verbreitet, ist nicht den Phosphordämpfen eigen, sondern er kommt dem entstehenden Oxydationsproducte und dem sich bildenden Ozon zu (siehe dies); in sauerstoffgasfreien Gasen zeigt der Phosphor keinen Geruch (Schönbein; Pogg. Annal. Bd. 75, S. 386).

Wird der Phosphor allmälig an der Luft erwärmt, so entzündet er sich und fängt an lebhaft zu brennen, ehe seine Temperatur auf 60° C. gestiegen ist. Schon die Berührung mit einem erwärmten Glasstabe reicht zur Entzündung aus. Auch beim Reiben, Schneiden oder Abtrocknen entzündet er sich äusserst leicht und man muss deshalb sehr vorsichtig mit demselben umgehen. So lange es geschehen kann, handhabt man denselben unter Wasser, namentlich schneidet man ihn unter Wasser. Brandwunden von lebhaft brennendem Phosphor sind schmerzhaft und gefährlich.

Die langsame Oxydation des Phosphors ist wie jede Oxydation ebenfalls von Wärmeentwickelung begleitet, und diese kann so zunehmen, dass der Phosphor schmilzt und dass lebhafte Verbrennung eintritt. Dies ist der Fall, wenn mehrere Phosphorstücke über einander liegend der Luft ausgesetzt werden oder noch mehr, wenn der Phosphor in sehr fein zertheiltem, gleichsam porösem Zustande, also mit sehr vergrösserter Oberfläche mit der Luft in Berührung kommt. Tröpfelt man z. B. eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier, so entzündet sich der beim Verdunsten der Lösung in den Poren des Papiers zurückbleibende Phosphor von selbst an der Luft.

Das Leuchten des Phosphors ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Erörterungen geworden. Es lag natürlich am nächsten, die langsame Oxydation, die langsame Verbrennung des Phosphors für die Ursache zu nehmen, aber der Umstand, dass das Leuchten auch in sauerstoffgasfreien Gasen, wie in Wasserstoffgas und Stickstoffgas, ja selbst im leeren Raume beobachtet wurde, konnte damit nicht in Einklang gebracht werden. Berzelius sprach deshalb zuerst aus, dass die Verdunstung des Phosphors unter Lichtentwickelung stattfinde, gerade so wie die Verdunstung des Schwefels unter Phosphorescenz erfolge, wenn man denselben im Dunkeln auf einen heissen Ziegelstein streiche. Das Leuchten des Phosphors in abgeschlossenen Räumen dauere so lange fort, bis der Raum so viel gasförmigen Phosphor enthalte, als dem Verdunstungsvermögen, der Tension des Phosphors bei der stattfindenden Temperatur entspreche, habe es daher bei niederer Temperatur aufgehört, so beginne es von Neuem beim Erwärmen. Fischer suchte dagegen darzuthun, dass das Leuchten des Phosphors in Stickstoffgas, Wasserstoffgas u. s. w. nur von einem Rückhalt dieser Gase an Sauerstoff (Luft) her-

rühre, dass also die Oxydation in der That die alleinige Ursache des Leuchtens sei (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 35, S. 342, Bd. 39, S. 48). Schönbein schrieb das Leuchten auf Rechnung des sich bildenden Ozons (Bd. 37, S. 247). Die neueste Untersuchung über den Gegenstand von Marchand (Bd. 50, S. 1) hat nun ergeben, dass der Phosphor sowohl bei der Verdampfung als auch bei der langsamen Oxydation leuchtet, dass also weder die Verdampfung noch die Oxydation die alleinige Ursache des Leuchtens ist. Marchand sah den Phosphor ohne Oxydation und Ozonbildung in einem Strome Wasserstoffgas und Kohlensäuregas leuchten und zwar selbst noch bei einer Temperatur von — 15° C. In eingeschlossenen sauerstofffreien Gasen hört das Leuchten auf, wenn sie mit Phosphordampf gesättigt sind, also wenn die Verdampfung aufhört, wie es schon Berzelius gefunden. Auch im Vacuo leuchtet deshalb der Phosphor nur kurze Zeit. Bei erneuter Verdampfung, in Folge von Erwärmung oder in Folge davon, dass man die Gase verdünnt, zeigt sich das Leuchten wieder. Das Licht, welches der Phosphor in Luft oder Sauerstoffgas, also bei Oxydation verbreitet, ist ganz anders als das, was er in sauerstoffgasfreien Gasen ausstrahlt. Leitet man Wasserstoffgas über Phosphor, der sich in einer Röhre befindet, so leuchtet derselbe in der Röhre in Folge von Verdampfung, das aus der Röhre heraustretende Gas wird dann nochmals leuchtend, indem sich der Dampf oxydirt.

Graham hat die Beobachtung gemacht, dass das Vorhandensein selbst höchst geringer Mengen von gewissen Gasen und Dämpfen die Oxydation und das Leuchten des Phosphors in auffallender Weise verhindert. So werden sie bei einer Temperatur von + 19° C. ganz aufgehoben durch das Vorhandensein von

1 Vol. schwerem Kohlenwasserstoffgase	in	450	Vol.	atmosphärischer	Luft
1 Vol. Aetherdampf	„	150	„	„	„
1 Vol. Steinöldampf	„	1820	„	„	„
1 Vol. Terpentinöldampf	„	4444	„	„	„

und der Einfluss dieser Gase und Dämpfe beschränkt sich nicht auf niedere Temperaturen, da eine hinreichende Beimischung derselben sogar bei + 39° C. die Oxydation des Phosphors hindert. Lässt man ein solches Gasgemisch sich ausdehnen, dadurch, dass man den auf demselben lastenden Druck bis zur Hälfte oder bis zu einem Zehntel vermindert, so fängt der Phosphor an zu leuchten und es ist dann eine weit grössere Menge des fremden Gases nöthig, um die langsame Oxydation zu hemmen. Graham, welcher in dieser Beziehung zahlreiche Versuche angestellt hat, meint, dass die Gase, welche den störenden Einfluss ausüben, den Sauerstoff anziehen und wahrscheinlich selbst langsam oxydirt werden. Wenn sich nun zwei oxydirbare Körper mit Sauerstoff in Berührung befinden, so eignet sich der eine den Sauerstoff in dem Maasse an, dass der andere sich gar nicht oxydiren kann. Die Oxydation des Kaliums in der Luft wird durch dieselben Dämpfe, jedoch in geringerem Grade verhindert. Schwefelwasserstoffgas, Schwefligsäuregas, Weingeistdampf,

Kreosotdampf verhindern das Leuchten des Phosphors ebenfalls, aber Kampherdampf hat diese Wirkung nicht und eben so wirkt Chlorgas hemmend, nicht aber Bromdampf (Vogel). Marchand hat auch die störende Wirkung der erwähnten Dämpfe auf das Leuchten des Phosphors in sauerstoffgasfreien Gasen, z. B. in Wasserstoffgas erkannt, aber es lässt sich ihr durch Temperaturerhöhung entgegentreten, so dass man selbst in reinem Aetherdampfe das Leuchten hervorrufen kann (a. o. a. O.). Bemerkt zu werden verdient noch, dass die langsame Oxydation des Phosphors in reinem Sauerstoffgase unter gewöhnlichem Luftdruck weit weniger lebhaft erfolgt als in mit einem indifferenten Gase vermischtem Sauerstoffgase, z. B. in Luft oder in durch Verminderung des Drucks verdünntem Sauerstoffgase.

Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften des Phosphors gehört ohnstreitig die Fähigkeit, in sehr verschiedenen Zuständen, in verschiedenen allotropischen Modificationen auftreten zu können. Durch Licht wird der Phosphor unter allen Umständen roth gefärbt, das heisst sowohl im luftleeren Raume, als im lufterfüllten Raume, in den verschiedensten Gasen, im trockenen Zustande oder in Flüssigkeiten liegend, ja er wird selbst aus den Auflösungen in Aether und Oelen im rothen Zustande abgeschieden *). Das violette Licht übt diese röthende Wirkung am stärksten, daher zeigt sich die Röthung am stärksten in violetten Gläsern.

Schrötter hat nun neuerlichst gezeigt, dass eben so wie das Licht auch die Wärme auf den Phosphor wirkt (Pogg. Annal. Bd. 81, S. 276, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 247). Erhitzt man Phosphor bei 240 bis 250° C. in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas, z. B. in einer Retorte, mit derem Halse eine in Quecksilber tauchende Glasröhre von der Länge einer Barometerröhre in Verbindung gesetzt ist, so beginnt bald die Ausscheidung von rothem Phosphor und durch lange genug (tagelang) fortgesetztes Erhitzen kann fast die ganze Menge des Phosphors in den rothen Zustand übergeführt werden. In feiner Zertheilung, als Pulver, ist die Farbe des rothen Phosphors zwischen scharlachroth und carminroth; in Masse erscheint er braunroth, auf der Bruchfläche eisenschwarz, spröde, von muschligem Bruch und unvollkommenem Metallglanze. Das specif. Gewicht ist bei 17° C. 2,089 bis 2,106.

Auch die chemischen Eigenschaften des rothen Phosphors weichen so sehr von denen des gewöhnlichen Phosphors ab, dass er sich in der That als ein ganz anderer Körper darstellt. Er ist unveränderlich an der Luft und leuchtet daher nicht. Weder Schwefelkohlenstoff noch Phosphorsuperchlorür, noch Alkohol, Aether, Steinöl lösen ihn. Um ihn, nach seiner Bereitung, von dem immer beigemengten gewöhn-

*) Da auch das Phosphoroxyd eine rothe Farbe besitzt, so ist es nicht unmöglich, dass unter geeigneten Umständen das Rothwerden des Phosphors auch von der Bildung von Phosphoroxyd herrührt.

lichen Phosphor zu befreien und rein zu erhalten, behandelt man ihn deshalb mit Schwefelkohlenstoff, dann kann man ihn noch mit Kalilauge und schliesslich mit verdünnter Salpetersäure digeriren, welche ebenfalls nicht einwirken. Flüssigkeiten mit hohem Siedpunkte, z. B. Terpentinöl, lösen in der Wärme geringe Mengen davon (wahrscheinlich verändert). In einer Atmosphäre von Kohlensäure geht er bei 261° C. ohne Gewichtsveränderung in gewöhnlichen Phosphor über und nahe bei dieser Temperatur entzündet er sich auch, wenn man Luft zutreten lässt.

Schrötter nennt den rothen Phosphor amorphen Phosphor, mir scheint derselbe weit mehr die Beschaffenheit eines krystallinischen Körpers zu haben als der gewöhnliche Phosphor, welcher alle äusseren Eigenschaften eines sogenannten amorphen Körpers hat, beim Erhitzen den Zustand der Erweichung zeigt und auch ein geringeres specifisches Gewicht besitzt. Der gewöhnliche Phosphor hätte schon längst dahin führen können, wohin Frankenheim jetzt gekommen ist, nämlich zu erkennen, dass es einen absolut amorphen Zustand nicht giebt (Seite 226 Anmerkung). Grössere Massen des gewöhnlichen Phosphors liefern bei langsamem Erkalten Krystalle.

Es ist oben erwähnt worden, dass der Phosphor unter Wasser eine Veränderung erleidet; es bildet sich nämlich auf demselben eine undurchsichtige Rinde, welche krystallinischer Phosphor ist, der sich aus dem gewöhnlichen amorphen Phosphor gebildet hat (H. Rose, Marchand). Deshalb verliert der Phosphor beim Aufbewahren mit der Zeit seine Durchscheinheit. Die Entstehung dieser weissen Rinde wird beschleunigt, wenn man den Phosphor geschmolzen unter Wasser in einer verschlossenen Flasche bei ohngefähr 40° C. erhält. Berührt man die Rinde mit einem Eisendrahte, so springt sie ab und eine neue erzeugt sich bald wieder. Mulder hält die weisse Rinde des Phosphors für eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff, entstanden durch Zersetzung des Wassers. Nach Pelouze ist sie Phosphorhydrat. Gmelin giebt an, dass der Phosphor im Dunkeln unter Wasser aufbewahrt seine Durchsichtigkeit behalte (?), dass die Einwirkung von Licht wahrscheinlich die Bildung von Phosphoroxyd und Phosphorwasserstoff veranlasse, welche sich dann wieder zu Wasser und krystallinischem Phosphor umsetzen. Das Wasser, unter welchem man den Phosphor aufbewahrt, wird mit der Zeit sauer und erhält einen Geruch nach Phosphorwasserstoff und Schrötter fand, dass Phosphor bei 250 bis 260° C. das Wasser unter Bildung von entzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt.

Thénard hat die Beobachtung gemacht, dass geschmolzener und plötzlich, z. B. durch Eingiessen in eiskaltes Wasser, abgekühlter Phosphor schwarz wird. Der Versuch scheint schwierig dies Resultat zu geben, wie es auch Regnault hervorhebt, welcher bemerkt, der Phosphor müsse dazu höchst rein, mehrmals destillirt sein. Napoli hält auch

den gelblichen und den farblosen gewöhnlichen Phosphor für verschiedene Modificationen (Comptes rendus 1847. Bd. 25, S. 269).

Es giebt mehrere Wege, den Phosphor, wenn er bei der Aufbewahrung undurchsichtig oder roth geworden ist, auf eine bequeme Weise wieder in den gewöhnlichen durchsichtigen Zustand zurückzuführen. Man erhitzt ihn mit Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, oder, nach Wöhler, mit einer concentrirten Lösung von zweifach chromsaurem Kali, zu der man Schwefelsäure gegeben. oder, nach Böttger, mit einer Auflösung von Kalihydrat in Weingeist; im Allgemeinen also mit oxydirenden Körpern, welche wahrscheinlich auf den veränderten Phosphor, wegen dessen Zertheilung, leichter einwirken.

Der käufliche Phosphor enthält häufig Arsen. Das Arsen kommt in denselben aus arsenhaltiger Schwefelsäure, welche man zur Zerlegung der Knochen angewandt hat. Wird der Phosphor durch Salpetersäure oxydirt, so scheidet sich während des Eindampfens, bei einer gewissen Concentration, wenn Arsen vorhanden ist, gewöhnlich dies Metall als ein schwarzes Pulver aus, indem die vorhandene phosphorige Säure die Arsensäure reducirt. Aus der von Salpetersäure durch Abdampfen vollständig befreiten Flüssigkeit fällt auch Schwefelwasserstoff, nach einiger Zeit und beim Erwärmen bis auf 40 — 50° C. gelbes Schwefelarsen, wenn Arsen vorhanden ist (siehe unten Phosphorsäure). Die durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit darf durch salpetersauren Baryt nicht gefällt werden, geschieht dies, so enthält der Phosphor Schwefel, welcher bei der Oxydation in Schwefelsäure verwandelt wurde. Schon $^1/_{1000}$ Schwefel macht den Phosphor brüchig. Auch Antimon soll in dem Phosphor vorgekommen sein. Wie das Arsen, schlägt Schwefelwasserstoff aus der Phosphorsäure auch das Antimon nieder.

Der chemische Charakter des Phosphors ist der eines Metalloids, der eines metallähnlichen Elements. Er verbindet sich direct mit Sauerstoff, Schwefel (den Amphigenen), mit Chlor, Brom, Jod (den Halogenen). Seine Verbindungen mit den Metallen, die ebenfalls meistens direct erhalten werden können, haben häufig schon grosse Aehnlichkeit mit den Metalllegirungen.

Der Phosphor gehört zu den heftigsten Giften; er wirkt schon in sehr geringen Dosen tödtlich. Weil er in Verbindung mit Mehlteig mit wahrer Begierde von den Ratten und Mäusen gefressen wird (wo bleibt da der Instinct!), so giebt er ein ausgezeichnetes Vertilgungsmittel dieser lästigen Thiere ab, das ganz unschätzbar ist, weil es die Anwendung des weissen Arseniks für diesen Zweck entbehrlich macht. Zur Darstellung des Phosphorteiges giebt man 1 Thl. Phosphor in eine Reibschale, übergiesst ihn darin mit 64 Thln. heissem Wasser und setzt nach und nach, unter fortwährendem Verreiben, ohngefähr ebensoviel, nämlich 64 Thle. Mehl hinzu (eine Drachme Phosphor, acht Unzen Wasser und acht Unzen Mehl). Nimmt man anstatt des Wassers eine Abkochung von Mehl oder

röstet man einen Theil des Mehls, so wird der Teig den Ratten noch angenehmer. Ein Zusatz von Zucker oder von Anisöl und Moschus, als Witterung, ist überflüssig *)

In Folge des Verbrauchs von Phosphorteig zu dem angegebenen Zwecke, kommen jetzt Phosphorvergiftungen häufiger vor, als früher. Der Phosphor giebt sich in dem Ausgebrochnen, so wie beim Oeffnen des Magens und der Bauchhöhle durch den Phosphorgeruch zu erkennen. Als Gegengift bei Vergiftungen mit Phosphor hat Duflos ein Gemisch von 8 Thln. Chlorwasser und 1 Thl. gebrannter Magnesia empfohlen und Bechert hat durch Versuche die Wirksamkeit dieses Mittels bestätigt (Archiv für Pharmacie, Bd. 67, Seite 273).

Höchst bedeutende Mengen von Phosphor werden zur Darstellung von Reibzündhölzchen und Reibzündschwämmen verbraucht, welche mit vollem Rechte die durch Schwefelsäure zu entzündenden Zündhölzer verdrängt haben, da beim Gebrauche die umherspritzende Schwefelsäure so oft zerstörend auf Zeuge und Möbeln wirkt.

Zur Fabrikation der Reibzündhölzchen werden zunächt längere Hölzchen, aus völlig astfreien Scheiten Tannenholz gehobelt, mittelst eines Hobels, an dessen Eisen sich zwei schneidende Oesen befinden, wie es Fig. 146 zeigt. Diese längeren Hölzchen werden dann bundweise, nachdem dieselben durch jahrlanges Lagern an einem trockenen Orte völlig ausgetrocknet sind, mit Hülfe eines Messers, das einem Schneidemesser der Apotheken gleicht, in die kleineren Hölzchen von der erforderlichen Länge (etwa 2 Zoll) zerschnitten. Kinder legen hierauf diese Hölzchen auf schmale Brettchen mit je 50 rinnenförmigen Vertiefungen in diese Vertiefungen (Fig. 147), stecken dann die Brettchen auf die hölzernen Schrauben der (Fig. 148 s. f. S.) gezeichneten Vorrichtung und schrauben sie fest, wenn 20 derselben übereinander aufgesteckt sind. Durch vorsichtiges Aufstossen der 1000 Stück so eingeklemmten Hölzchen auf eine glatte Fläche bringt man alle Spitzen derselben in eine Ebene

Fig. 146.

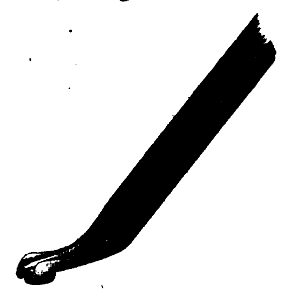


Fig. 147.

*) Im Herzogthume Braunschweig sind die Apotheker durch Verfügung des Herzogl. Ober-Sanitäts-Collegiums längst angewiesen, so viel als irgend thunlich, den Phosphorteig anstatt des Arseniks als Mittel zur Vertilgung von Ratten und Mäusen zu dispensiren. Derselbe hat sich auch allgemein als höchst wirksam bewährt. Als vor einigen Jahren die Feldfrüchte durch die enorme Menge von Feldmäusen im hohen Grade gefährdet waren, sind in einer kleinen Landstadt des Herzogthums Braunschweig vierzig und einige Pfunde Phosphor in einem Sommer zu Phosphorteig verbraucht worden!

(Fig. 149). Der für die Hölzchen bestimmte Schwefel wird in einem flachen, vierseitigen, eisernen Kasten, in dessen Mitte, möglichst horizontal, ein völlig ebener Stein liegt, durch ein gelindes Feuer flüssig erhalten. Man bringt so viel Schwefel in den Kasten, dass der flüssige Schwefel so hoch über dem Stein steht, als der Schwefel an den Hölzchen hinaufreichen soll, taucht die Spitzen der eingespannten Hölzchen in den Schwefel, so dass sie auf den Stein aufstossen, und schleudert, nach dem Herausziehen, den Ueberschuss des anhängenden Schwefels in den Kasten zurück. Alle 1000 Hölzchen werden so in einem Augenblicke an den Spitzen gleichförmig mit Schwefel überzogen. Von Zeit zu Zeit wirft man Stangenschwefel in den Kasten, damit der flüssige Schwefel die gleiche Tiefe behalte. Auf dieselbe Weise, wie mit Schwefel, überzieht man nun auch die geschwefelten Spitzen der Hölzer mit der Phosphormischung, welche auf einem ebenen, völlig horizontal liegenden Steine, etwa liniendick gleichmässig ausgebreitet ist. Schliesslich werden die Hölzchen, die überzogenen Spitzen nach unten hängend, in tragbaren Gestellen in die Trockenstube gebracht und nach dem Trocknen verpackt.

Fig. 148.

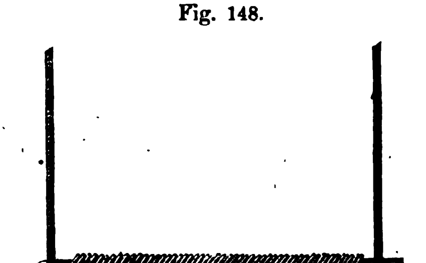
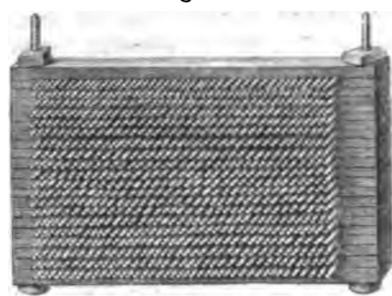


Fig. 149.



Wie leicht einzusehen, ist die Beschaffenheit der Phosphormasse das Wichtigste bei der Fabrikation der Reibzündhölzchen. Zahllose Vorschriften zur Darstellung dieser Masse sind gegeben, und wie ich wohl sagen darf, immer eine schlechter als die andere. Man löst im Allgemeinen Leim oder Gummi in heissem Wasser zu einer dicken Lösung, rührt in diese verschiedene oxydirende Substanzen, wie Salpeter, Braunstein, Mennige und schliesslich den Phosphor mittelst eines Quirls ein, bei einer Temperatur, bei welcher derselbe flüssig ist, aber mit sorgfältiger Vermeidung, dass sich derselbe entzündet. Man empfiehlt: 12 arabisches Gummi, 5 Phosphor, 16 Braunstein, 16 Salpeter, ferner: 21 Leim, 17 Phosphor, 24 Mennige, 23 Salpeter. Auch chlorsaures Kali wird der Masse hin und wieder noch zugesetzt, wie es früher sehr gewöhnlich geschah; die Zündhölzchen entzünden sich dann mit einem Knall. Die Anwendung

dieses Salzes erheischt die äusserste Vorsicht bei der Anfertigung der Masse*).

Zur Darstellung der sogenannten geruchlosen Reibzündhölzer tränkt man die Spitzen der Hölzchen, anstatt sie mit Schwefel zu überziehen, durch Eintauchen in schmelzende Stearinsäure mit dieser fetten Säure, nachdem man die Spitzen vorher auf einer heissen Platte bis zur anfangenden Verkohlung erhitzt und dadurch natürlich völlig trocken gemacht hat.

In der Pharmacie wird der Phosphor zum Phosphorlinimente, zum phosphorhaltigen Aether und zur Darstellung der Phosphorsäure benutzt. Das Phosphorliniment (*Linimentum s. Oleum phosphoratum*) wird erhalten durch Auflösen von Phosphor in einem fetten Oele in gelinder Wärme. Den phosphorhaltigen Aether (*Aether phosphoratus*) bereitet man durch Auflösen von gut abgetrocknetem Phosphor in Aether, in der Kälte. Je weniger Weingeist und Wasser der Aether enthält, desto reichlicher löst derselbe den Phosphor auf. Beide Phosphorlösungen müssen an einem kühlen Orte und gegen Licht geschützt aufbewahrt werden.

Um die Lösung des Phosphors in Aether und Oelen zu befördern, pflegt man denselben wohl in Pulver zu verwandeln, zu granuliren. Man übergiesst den Phosphor in einer Flasche mit Wasser von solcher Temperatur, dass er schmilzt und schüttelt ihn damit bis zum völligen Erkalten. Böttger hat gefunden, dass in Harn und in einer Auflösung von Harnstoff die Zertheilung noch besser erfolgt als in reinem Wasser. Soll der granulirte Phosphor in Aether gelöst werden, so muss man denselben häufig mit Weingeist und dann mit Aether abwaschen, um ihn vollständig von dem anhängenden Wasser zu befreien.

Das Aequivalent des Phosphors ist von Schrötter durch Verbrennungen gewogener Mengen des rothen Phosphors in trockenem Sauerstoffgas und Wägen der entstandenen Phosphorsäure ermittelt worden (Journal für praktische Chemie, Bd. 53, Seite 435). Im Mittel ergab 1 Gewichtstheil Phosphor, 2,289 Gewichtstheile Phosphorsäure. Da die Phosphorsäure nach der Formel PO_5 zusammengesetzt ist, so kommen auf 5 Aeq. Sauerstoff, auf 40 Gewichtstheile, 31,027 Gewichtstheile Phosphor, welche das Aequivalent repräsentiren. Pelouze benutzte das Phosphorsuperchlorür: PCl_3 zur Bestimmung des Aequivalents des Phosphors, indem er dasselbe durch Wasser zersetzte (PCl_3 und 3 HO geben: PO_3 und 3 HCl) und die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure mittelst Silbersalz bestimmte; er kam zu der Zahl 32 (siehe Phosphorsu-

*) Ich kann leider, im Interesse eines Zündhölzchenfabrikanten, die Zusammensetzung einer ausgezeichneten Zündmasse nicht mittheilen, welche ich für diesen Fabrikanten dargestellt habe. Die Masse enthält nur $^1/_{15}$, höchstens $^1/_{12}$ Phosphor, während in den früher gebräuchlichen Massen bis $^1/_4$ Phosphor enthalten war.

perchlorür). Jacquelain's Versuche scheinen wenig Zutrauen zu verdienen (Pharmac. Centralblatt, 1852. S. 182).

Verbindungen des Phosphors.

Mit Sauerstoff verbindet sich der Phosphor in vier Verhältnissen. Die höchste Oxydationsstufe ist eine starke Säure und selbst die niedrigste zeigt einen sauren Charakter. Die Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff sind:

		Phosph.	Sauerst.	Phosph.	Sauerst.
Phosphoroxyd	P_2O	100	12,9	88,57	11,43
Unterphosphorige Säure . .	PO	100	25,8	79,49	20,51
Phosphorige Säure	PO_3	100	77,4	56,37	43,63
Phosphorsäure	PO_5	100	129,0	43,66	56,34

Phosphoroxyd: P_2O (Leverrier). — In 100: Phosphor 88,7, Sauerstoff 11,3.

Beim Verbrennen von Phosphor in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas hinterbleibt gewöhnlich eine geringe Menge einer rothen Substanz, welche Phosphoroxyd ist. In grösserer Menge erhält man dasselbe, wenn man Sauerstoffgas aus einer Röhre mit feiner Oeffnung auf Phosphor leitet, der unter warmem Wasser geschmolzen wird. Der Phosphor verbrennt unter dem Wasser und es entsteht neben Phosphorsäure zugleich Phosphoroxyd, das man auf einem Filter sammelt, auswäscht und schliesslich auf unten anzugebende Weise von dem stets beigemengten Phosphor befreit (Vogel). Der in Fig. 150 abgebildete Apparat kann zur Darstellung auf diesem Wege benutzt werden. Da eine Glasröhre, welche das Sauerstoffgas zu dem Phosphor unter das Wasser führt, bei der Verbrennung des Phosphors stets abspringt, so nimmt man statt derselben eine dünne, spitz zulaufende Messingröhre oder man lässt wenigstens den unteren Theil der Röhre aus einer solchen bestehen.

Fig. 150.



Marchand schmilzt, zur Darstellung des Oxyds, 5 Grm. Phosphor in einer starken Glaskugel von 1/2 Liter Inhalt, welche an eine lange starke Röhre geblasen ist, verbreitet ihn über die ganze Fläche der Kugel, wirft dann ein wenig salpetersaures Ammoniak in dieselbe und erhitzt die Stelle, wo dies liegt, gelinde über einer Weingeistlampe. So wie das

Salz zersetzt wird, tritt eine rothe Flamme aus dem Rohre heraus und die Kugel zeigt sich nachher mit Phosphoroxyd überzogen. Man wiederholt das Einwerfen von salpetersaurem Ammoniak und das Erhitzen, so lange sich noch unverbrannter Phosphor findet.

Auch dem so gewonnenen Oxyde ist Phosphorsäure und mehrentheils unverbrannter Phosphor beigemengt. Die erstere wird leicht durch Wasser entfernt; zur Entfernung des letzteren schüttelt man das Oxyd eine Minute lang mit einem Gemische aus gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol, decanthirt, giesst nochmals neues Gemisch darauf, schüttelt wieder, decanthirt und entfernt dann das Lösungsmittel des Phosphors durch Waschen mit Weingeist und diesen zuletzt durch Wasser (Böttger.) Auch Phosphorsuperchlorür löst den Phosphor daraus auf (Leverrier). Bei längerem Liegen des phosphorhaltigen Oxyds in feuchter warmer Luft wird der Phosphor zu Säure oxydirt, die dann durch Wasser zu entfernen ist, und wenn man dasselbe vorsichtig erhitzt (nach Marchand in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas), so lässt sich der Phosphor abdestilliren.

Benckiser kocht zur Bereitung des Phosphoroxyds den Phosphor in einer Auflösung von Ueberjodsäure oder Jodsäure oder in einem Gemenge von überjodsaurem Natron und verdünnter Salpetersäure oder von jodsaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure, zerreibt das erhaltene starre Gemenge von Oxyd und Phosphor unter Wasser und kocht es noch einmal in der genannten sauren Flüssigkeit.

Das nach der einen oder andern der angeführten Methoden dargestellte Phosphoroxyd ist mehr oder weniger rein roth und giebt zerrieben ein gelbes Pulver. Es hat weder Geruch noch Geschmack. In Wasserstoffgas oder Stickstoffgas kann es bis zu 300° C. erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; aber zwischen 350° und 400° C. zersezt es sich in Phosphor, welcher abdestillirt, und in Phosphorsäure, welche zurückbleibt ($5 P_2 O$ können geben PO_5 und $9 P$). Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich, aber wahrscheinlich erst bei der Temperatur, bei welcher es in Phosphor und Phosphorsäure zerfällt, in trockner Luft hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, in feuchter wird es langsam oxydirt, ohne dass es dabei leuchtet. Wasser, Alkohol, Aether, Oele lösen es nicht auf. In trocknem Chlorgas entflammt es sich unter Bildung von Chlorphosphor und Phosphorsäure. Schwefel zersetzt es bei dessen Schmelzpunkte. Salzsäure wirkt nicht darauf; Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiren es zu Phosphorsäure. Eisenoxydsalzlösungen werden dadurch zu Oxydulsalzlösungen, indem sich ebenfalls Phosphorsäure bildet. Alkalien gehen keine Verbindungen damit ein, sie geben damit phosphorsaure Alkalien und Phosphorwasserstoffgas.

Ausser diesem rothen Phosphoroxyde, in welchem muthmasslich die rothe Modification des Phosphors enthalten ist, giebt es noch ein anderes, aber ganz gleich zusammengesetztes gelbes Oxyd, dass die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt, indem es die Fähigkeit hat, mit Basen

Verbindungen einzugehen. Dies gelbe Oxyd ist von Leverrier dargestellt worden. Man setzt nach diesem Chemiker kleine Stücke Phosphor, die mit flüssigem Chlorphosphor (PCl_3) bedeckt sind, in einem offenen Kolben der Luft aus. Es bildet sich Phosphorsäure und eine gelbe Substanz, welche nach ihm phosphorsaures Phosphoroxyd ist, und welche sich im Wasser mit gelber Farbe auflöst. Beim Erwärmen bis auf + 80° C. wird diese Lösung zersetzt, es scheidet sich eine flockige gelbe Substanz aus, ein Hydrat des Phosphoroxyds, das in Wasser fast unlöslich ist. Beim Trocknen, selbst im Vacuo über Schwefelsäure, verliert diese Verbindung das Wasser, und eben so, wenn man sie unter 0 erkältet, wo sich das Wasser als Eis trennt, oder wenn man sie mit Wasser anhaltend kocht; es bleibt dann reines Phosphoroxyd zurück.

Dies Phosphoroxyd ist ein citronengelbes Pulver, schwerer als Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Vom Wasser wird es ein wenig aufgelöst, die Lösung wird durch ein Kupferoxydsalz geschwärzt. Es absorbirt Ammoniakgas und geht lockere Verbindungen mit den Alkalien ein. In einer geistigen Kalilösung löst es sich mit rother Farbe auf und aus dieser Lösung fällen verdünnte Säuren Oxydhydrat. Beim Erhitzen auf 300° C. wird es in rothes, indifferentes Oxyd umgewandelt.

Das Hydrat, welches auf Lackmus schwach sauer reagirt, hat nach Leverrier, die Formel: $P_2O, 2HO$; das phosphorsaure Phosphoroxyd die Formel: $2P_2O + 3HO$.

Unterphosphorige Säure.

Formel: PO. — Aequivalent: 39 oder 487,5. — In 100: Phosphor 79,49, Sauerstoff 20,51. —

Diese Säure des Phosphors wurde 1826 von Dulong entdeckt. Nach dessen Analysen erhielt sie die Formel: P_2O_3; H. Rose ermittelte die richtige Zusammensetzung PO und lehrte das Verhalten ihrer Salze kennen. In neuerer Zeit hat Wurtz mehrere Salze derselben untersucht (siehe unten).

Wenn man Phosphor mit Baryt (Aetzbaryt) und Wasser erhitzt oder kocht, so findet Zersetzung von Wasser statt, der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit einem Theile des Phosphors zu Phosphorwasserstoffgas, das sich, aus der Flüssigkeit entweichend, an der Luft von selbst entzündet (siehe Phosphorwasserstoff) und der Sauerstoff des Wassers bildet mit einem anderen Theile Phosphor unterphosphorige Säure, die sich mit dem Baryt verbindet. Der Process ist als beendet anzusehen, wenn der Phosphor verschwunden ist. Aus der entstandenen Lösung von unterphosphorigsaurem Baryt wird der Ueberschuss von Baryt, welcher sich immer dabei befindet, durch Einleiten von Kohlensäuregas entfernt, die Lösung giebt dann beim Verdunsten Krystalle des Salzes. Auf gleiche Weise lässt sich mittelst Kalk (Kalkmilch) unterphosphorigsaurer Kalk darstellen. Kali und Natron geben ebenfalls Lösungen von unterphos-

phorigsaurem Kali und Natron, aber der Ueberschuss an Base ist nicht so leicht zu entfernen (siehe diese).

Phosphorbarium und Phosphorcalcium, wenn sie in Wasser geworfen werden, verwandeln sich, durch Zersetzung von Wasser, in unterphosphorigsauren Baryt und Kalk, indem Phosphorwasserstoffgas entweicht (siehe dies), 2BaP und 3HO können geben: H_3 P und BaO und BaO, PO (?). Auf dieser Zersetzbarkeit des Phosphorbariums und Phosphorcalciums, der Phosphorverbindungen der Metalle der alkalischen Basen überhaupt, auf der Unmöglichkeit, dass dieselben bei Gegenwart von Wasser bestehen können, beruht höchst wahrscheinlich auch die Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas bei der Einwirkung von Phosphor auf die Lösungen der alkalischen Basen. Der Phosphor wirkt auf die alkalischen Basen wie der Schwefel (resp. wie Chlor, Brom, Jod, S. 223). Glüht man Kalk mit Schwefel, so entstehen Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk; glüht man Kalk in Phosphordampf, so werden Phosphorcalcium und phosphorsaurer Kalk gebildet. Kocht man Kalkmilch mit Schwefel, so resultiren Schwefelcalcium und unterschwefligsaurer Kalk (Seite 336); kocht man Kalkmilch mit Phosphor, so würde daher Phosphorcalcium neben unterphosphorigsaurem Kalk entstehen, wenn das Phosphorcalcium bei Gegenwart von Wasser bestehen könnte, wenn es nicht, wie angegeben, zerlegt würde.

Wurtz (Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 43, S. 323) bereitet unterphosphorigsauren Baryt dadurch, dass er gewöhnliches Schwefelbarium mit Phosphor erhitzt. Es entweicht zuerst in reichlicher Menge ein Gasgemisch von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas, Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas, später entzündet sich das Gas nicht mehr. Der grösste Theil des Schwefelwasserstoffes giebt mit einem Theil Schwefelbarium der Auflösung Bariumsulphhydrat, auf welches der Phosphor nicht weiter wirkt. Die erhaltene Lösung von Bariumsulphhydrat und unterphosphorigsaurem Baryt wird mit kohlensaurem Bleioxyd geschüttelt zur Zersetzung resp. Entfernung des ersteren, es bleibt dann unterphosphorigsaurer Baryt in Auflösung, welcher beim Verdampfen derselben krystallisirt. Vielleicht bedingt das Vorhandensein von Aetzbaryt in der Auflösung des gewöhnlichen Schwefelbariums vorzugsweise die Entstehung des unterphosphorigsauren Baryts.

Hat man auf die eine oder andere Weise unterphosphorigsauren Baryt dargestellt, so lässt sich die Säure daraus auf bekannte Weise abscheiden. Man versetzt nämlich eine Auflösung des Salzes vorsichtig mit so viel Schwefelsäure, als zur Fällung der Base erforderlich. Die so gewonnene Säure enthält indess meist etwas Schwefelsäure oder Baryt. Um eine vollkommen reine Säure zu erhalten, wendet man bei der Fällung des Baryts einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure an, löst dann in der schwefelsäurehaltigen Säure frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd auf, filtrirt von dem schwefelsauren Bleioxyd, und zersetzt die Lösung des unterphosphorigsauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas.

Die verdünnte Lösung der unterphosphorigen Säure kann ohne Veränderung zu erleiden im Wasserbade abgedampft werden, aber so wie sie concentrirt wird, riecht sie nach Phosphorwasserstoff; dann ist das Verdampfen im luftleeren Raume fortzusetzen, wo eine syrupartige, sehr saure Flüssigkeit zurückbleibt, welche beim Erhitzen in zurückbleibende Phosphorsäure und in entweichendes, nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas zerfällt (2 PO und 3 HO geben PO_5 und H_3P).

Die unterphosphorige Säure ist ausgezeichnet durch die grosse Neigung, sich auf Kosten des Sauerstoffs anderer Sauerstoffverbindungen zu oxydiren. Sie ist eine äusserst kräftig desoxydirende Substanz. Aus Gold-, Silber- und Quecksilber-Lösung schlägt sie die Metalle nieder; aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd fällt sie beim Erwärmen Kupfer. Die Schwefelsäure desoxydirt sie beim Erhitzen zu schwefliger Säure, reducirt auch theilweis daraus den Schwefel. Durch Einwirkung von Salpetersäure und Chlor wird sie zu Phosphorsäure oxydirt.

Die Salze der unterphosphorigen Säure werden direct durch Auflösen von Oxydhydraten und kohlensauren Oxyden in der Säure, oder durch wechselseitige Zersetzung des Barytsalzes mit den verschiedenen Schwefelsäure-Salzen oder den Kohlensäure-Salzen (die Alkalisalze) dargestellt. Eine geistige Lösung von Kalihydrat mit Phosphor gekocht, enthält fast nur unterphosphorigsaures Kali.

Alle Salze der unterphosphorigen Säure sind in Wasser löslich; das Bleisalz ist schwer löslich; die Salze der Magnesiagruppe krystallisiren leicht, z. B. das Magnesiasalz und Kobaltoxydulsalz; auch das Ammoniaksalz kann in grossen Krystallen erhalten werden. Das Kali- und Natron-Salz zerfliessen. Sie haben sehr grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der phosphorigen Säure, und verhalten sich im Allgemeinen ganz wie diese. Trocken bleiben sie unverändert, aber die wässerige Auflösung derselben absorbirt, besonders in der Wärme, beim Verdampfen Sauerstoff. Sie entziehen den leicht reducirbaren Metalloxyden fast eben so begierig den Sauerstoff als die freie Säure. Erhitzt geben sie Phosphorwasserstoffgas und Wasser aus und es bleibt ein Phosphorsäure-Salz von der Formel: $2RO + PO_5$, also ein Paraphosphorsäure-Salz zurück: $2(BaO, PO + 2HO)$ geben $2BaO, PO_5$ und H_3P und HO. Durch Salpetersäure werden sie in Phosphorsäure-Salze von der Formel: RO, PO_5, also in Metaphosphorsäure-Salze umgewandelt (H. Rose.)

Mit Alkalien in concentrirter Lösung erhitzt, entweicht Wasserstoffgas und es entsteht Phosphorigsäure-Salz (Wurtz); bei fortgesetzter Einwirkung des Alkalis dann auch, besonders beim Kalisalz, Phosphorsäure-Salz (H. Rose).

Alle Salze der unterphosphorigen Säure halten 2 Aequivalente Wasser äusserst fest gebunden, sie entlassen dieselben nicht unzersetzt. Das Kalksalz hat z. B., selbst wenn es bei fast 300° C. getrocknet ist, die Formel: $CaO, PO + 2HO$. Beim Versuche, das Wasser zu entfernen,

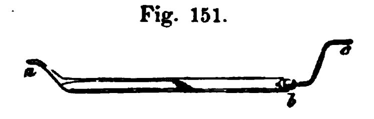
entweicht, wie vorhin angegeben, Phosphorwasserstoffgas und es bleibt Phosphorsäure-Salz. Aus diesem Umstande hat Wurtz Veranlassung genommen, eigenthümliche Ansichten über die Constitution der unterphosphorigen Säure auszusprechen. Dieselbe kann nämlich nach ihm betrachtet werden als die Säure des Radicals: H_2P, als $(H_2P)O_3$, wonach das getrocknete Kalksalz als ein wasserfreies Salz von der Formel $CaO, (H_2P)O_3$ erscheint oder sie kann betrachtet werden als Phosphorsäure, in welcher 2 Aequivalent Sauerstoff durch 2 Wasserstoff vertreten sind, als: PH_2O_3. Von den bestehenden Ansichten so ganz abweichende neue Ansichten können nur Eingang finden, wenn die äusserste Nothwendigkeit dazu zwingt. Wendet man auf die unterphosphorige Säure die Ansicht an, welche Graham über die Zusammensetzung der Phosphorsäurehydrate hegt, so ist dieselbe eine dreibasische Säure, in deren Salzen neben 1 Aeq. Metalloxyd 2 Aeq. basisches Wasser enthalten sind. (Siehe H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 58, Seite 301; Bd. 67, Seite 285.)

Phosphorige Säure.

Formel: PO_3. — Aequivalent: 55 oder 687,5. — In 100: Phosphor 56,37, Sauerstoff 43,63.

Diese Säure bildet sich vorzugsweise bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Bringt man ein Stück Phosphor in eine, an dem einen Ende *a* in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre, Fig. 151, verbindet man das andere Ende *c* der Röhre mit einem Aspirator (Fig. 56, Seite 82) und erhitzt man den Phosphor ein wenig — nicht so stark, dass er sich unverändert verflüchtigen kann — während man das Wasser des Aspirators langsam abtröpfeln lässt, so verbrennt derselbe mit schwachem grünlichem Lichte zu phosphoriger Säure, welche sich in der Röhre als ein weisses pulvriges Sublimat ansetzt. Die Säure ist wasserfrei, sie lässt sich in der Röhre, die mit Stickstoffgas gefüllt ist, durch Erhitzen von einer Stelle zur andern sublimiren, verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Phosphorsäure und entzündet sich bisweilen von selbst an der Luft, durch die Wärme, welche in Folge der Condensation von Wasserdampf frei wird. Sie löst sich sogleich in Wasser, während die Phosphorsäure, die ihr bisweilen beigemengt ist, eine kurze Zeit lang in Gestalt von durchscheinenden Flocken ungelöst bleibt.

Fig. 151.



Es ist schon Seite 495, wo von den Eigenschaften des Phosphors die Rede war, angeführt worden, dass sich der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur, unter Verbreitung leuchtender Nebel, langsam zu phosphoriger Säure oxydire und mit sauren Tropfen bedecke. Um grössere Mengen von Phosphor auf diese Weise zu oxydiren, steckt man die Phosphorstangen in weite, unten spitz zu laufende Glasröhren, Fig. 152,

legt eine beliebige Anzahl derselben in einen Trichter, stellt diesen auf eine Flasche und bedeckt Flasche und Trichter mit einer oben offenen Glasglocke (Fig. 153). Man bemerkt sogleich, dass die, durch langsame

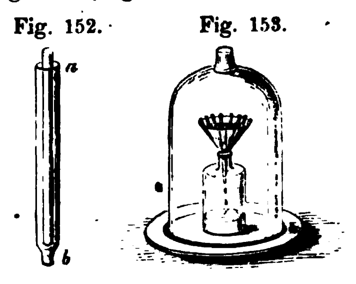


Fig. 152. Fig. 153.

Oxydation der Phosphorstangen entstehenden Nebel von phosphoriger Säure in die Flasche hinabsinken und nach einiger Zeit sammelt sich darin eine concentrirte saure Flüssigkeit an. Bleibt der Apparat lange genug stehen, so verschwindet, zerfliesst der Phosphor vollständig. Man darf nicht wagen, die Phosphorstangen ohne Glashüllen in den Trichter zu legen, sie entzünden sich in Folge der Anhäufung der Wärme, welche bei der Oxydation frei wird.

Die auf diese Weise erhaltene saure Flüssigkeit ist indess keine reine Auflösung von phosphoriger Säure, sondern enthält, neben dieser Säure, stets Phosphorsäure, weil die phosphorige Säure selbst auch allmälig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich in Phosphorsäure verwandelt. Früher hielt man diese Flüssigkeit für eine eigenthümliche Säure des Phosphors, für Unterphosphorsäure PO_4; man nannte sie auch wohl phosphatische Säure.

Die reine wasserhaltige phosphorige Säure wird sehr leicht durch Zersetzung des flüssigen Chlorphosphors, des Phosphorsuperchlorürs: PCl_3, mit Wasser erhalten. Diese Verbindung zersetzt sich nämlich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Chlorwasserstoffsäure:

$$PCl_3 \text{ und } 3HO \text{ geben } PO_3 \text{ und } 3HCl.$$

Man giebt Wasser in ein Becherglas oder einen kleinen Kolben und setzt eine kleine Portion des Superchlorürs hinzu. Dasselbe sinkt zu Boden und die Zersetzung beginnt sogleich, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, welche, wenn es nöthig, durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser gemässigt wird. Durch Umrühren oder Schütteln lässt sich die Zersetzung beschleunigen. Ist die eingetragene Portion des Superchlorürs verschwunden, so wird eine neue eingetragen und so fort. Die erhaltene Flüssigkeit wird eingedampft, anfangs durch lebhaftes Kochen, später in gelinder Wärme, die Chlorwasserstoffsäure entweicht und es bleibt eine syrupdicke Lösung von phosphoriger Säure zurück.

Droquet hat die Bildung des Chlorphosphors und seine Zersetzung in eine einzige Operation vereinigt. Man schmilzt Phosphor in einem engen cylindrischen Gefässe unter Wasser in solcher Menge, dass er eine 5 bis 6 Zoll hohe Schicht bildet, stellt das Gefäss in ein Wasserbad von 40 bis 50° C., um den Phosphor flüssig zu erhalten und leitet nun durch ein enges Gasleitungsrohr Chlorgas auf den Grund des Phosphors. Es entsteht hier Phosphorsuperchlorür, welches durch das Wasser, womit der Phosphor bedeckt ist, sogleich in phosphorige Säure und

Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Diese Abänderung des Verfahrens ist nicht zu empfehlen, da jede Blase Chlorgas, welche unverbunden durch den Phosphor hindurch in das Wasser tritt, Veranlassung giebt zur Entstehung von Phosphorsäure.. Die Darstellung des reinen Phosphorsuperchlorürs bietet nicht die mindeste Schwierigkeit dar, es liegt deshalb kein Grund vor, dasselbe nicht anzuwenden (siehe Phosphorsuperchlorür).

Die erhaltene concentrirte Lösung der phosphorigen Säure liefert beim langsamen Verdampfen, am besten im Vacuo, über Kalihydrat, durchsichtige Krystalle eines Hydrats mit 3 Aeq. Wasser, dessen Formel also $3\,HO, PO_3$ ist (Graham). Beim Erhitzen wird dasselbe in Phosphorsäurehydrat und reines Phosphorwasserstoffgas zerlegt, welches nicht selbstentzündlich ist:

$$4(PO_3 + 3HO) \text{ geben } 3(PO_5 + 3HO) \text{ und } H_3P.$$

Die Auflösung der phosphorigen Säure absorbirt Sauerstoff aus der Luft, langsam, wenn sie concentrirt, schnell, wenn sie verdünnt ist. Wie die schweflige Säure, entzieht sie den Salzen der leicht reducirbaren Metalloxyde, z. B. den Quecksilbersalzen und Silbersalzen besonders beim Erwärmen, den Kupfersalzen beim Kochen, Sauerstoff, und schlägt die Metalle nieder. Sogar der schwefligen Säure selbst wird durch sie der Sauerstoff entzogen und Schwefel daraus abgeschieden. Eisen und Zink geben damit Phosphorsäure-Salz und Phosphorwasserstoff (Berzelius).

Die phosphorige Säure ist eine der schwächsten Säuren, sie bildet mit den Basen, welche durch sie nicht reducirt werden, Salze, von denen die der Alkalien in Wasser leicht löslich, die meisten der übrigen schwerlöslich sind, so namentlich das Bleioxydsalz, das Kalksalz und Barytsalz. Die löslichen werden direct durch Zusammenbringen der Säure und Base, die schwerlöslichen durch wechselseitige Zersetzung der leichtlöslichen und der betreffenden Metalloxydsalze dargestellt.

Erhitzt man, wie Wurtz gefunden, concentrirte Lösungen von Unterphosphorigsäure-Salzen mit Kali, so entstehen, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, Phosphorigsäure-Salze (Seite 508). Wird z. B. eine concentrirte Lösung von unterphosphorigsaurem Baryt mit Kalihydrat erhitzt, so bildet sich ein Absatz von schwerlöslichem phosphorigsaurem Baryt, welcher durch Kochen mit kohlensaurem Kali eine Lösung von phosphorigsaurem Kali giebt, aus der, nach Neutralisation mit Essigsäure, essigsaures Bleioxyd phosphorigsaures Bleioxyd fällt. Vielleicht könnte man aus den auf diese Weise bereiteten Baryt- und Bleioxyd-Salzen die wasserhaltige phosphorige Säure vortheilhaft bereiten..

Wie die Salze der unterphosphorigen Säure können auch die Salze der phosphorigen Säure ohne eine gewisse Menge Wasser nicht bestehen. Nach Graham sind sie sicher dreibasische Salze, enthalten sie also 3 Aeq. Base (Metalloxyd und basisches Wasser) auf 1 Aeq. Säure. Das Hydrat der Säure ist, wie oben angegeben, dreibasisches phosphorigsaures Wasser. Nach H. Rose finden sich in den meisten Phospho-

rigsäure-Salzen auf 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Base (Metalloxyd?) und einige enthalten selbst nur 1 Aeq. der letztern.

Erhitzt geben die Salze meistens Wasserstoff und es hinterbleibt ein Phosphorsäure-Salz, z. B. $2BaO, PO_3 + 2HO$ giebt $2BaO, PO_5$ und 2H; einige geben auch, wie das Hydrat der Säure, Phosphorwasserstoffgas (Bleisalz). Die Lösung derselben hält sich an der Luft ziemlich unverändert, durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel, wie durch Salpetersäure, Chlor, durch mehrere leicht reducirbare Metalloxyde, wird die Säure aber zu Phosphorsäure oxydirt.

Die Zusammensetzung der phosphorigen Säure braucht nicht durch eine directe Analyse festgestellt zu werden, sie ergiebt sich von selbst aus der Art und Weise wie die Säure aus dem Phosphorsuperchlorür entsteht. Das Superchlorür liefert nämlich, wie oben angegeben, bei der Zersetzung mit Wasser, nur phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure. Da nun jedes Aequivalent Chlor des Superchlorürs 1 Aeq. Sauerstoff aus dem Wasser frei macht, das an die Stelle des Chlors tritt, so muss die phosphorige Säure eben so viele Aequivalente Sauerstoff enthalten, als das Superchlorür Aequivalente Chlor enthält. Das Superchlorür ist PCl_3, die Säure muss also PO_3 sein.

Phosphorsäure.

Formel: PO_5. — Aequivalent 71 oder 887,5. — In 100: Phosphor 43,66, Sauerstoff 56,34.

Von dem Vorkommen der Phosphorsäure in der Natur ist oben bei dem Phosphor ausführlich die Rede gewesen. Die Säure kann sich nicht frei finden, sondern muss stets an Basen gebunden sein. Phosphorsaurer Kalk (Apatit) ist äusserst verbreitet und für die Vegetation, namentlich auch für den Anbau des Getreides von der grössten Wichtigkeit. Aus den Pflanzen gelangt er in den Organismus der Thiere, wo er vorzüglich zur Bildung des Knochengerüstes verwandt wird (Seite 487). Die Phosphorsäure ist nicht allein als Hydrat, sondern auch im wasserfreien Zustande gekannt.

Wasserfreie Phosphorsäure. Die wasserfreie Phosphorsäure: PO_5 kann nur aus Phosphor dargestellt werden. Um dieselbe zu erhalten, bringt man etwas abgetrockneten Phosphor (etwa 1/2 Quentchen) in ein Schälchen, stellt dies mitten auf einen grossen Porzellanteller, zündet ihn hierauf durch Berührung mit einem erwärmten Glasstabe an, und stürzt dann eine grosse trockene Glasglocke darüber (Fig. 154). Mit glänzendem Lichte verbrennt der Phosphor zu Phosphorsäure, die als weisse Flocken, den Schneeflocken ähnlich, innerhalb der Glasglocke auf den Teller herabfällt.

Da die atmosphärische Luft stets mehr oder weniger Feuchtigkeit enthält, so kann die so erhaltene Phosphorsäure nicht absolut wasserfrei sein. Zur Verbrennung des Phosphors in trockener Luft, oder in Sauerstoffgas, sind mehrere Apparate empfohlen worden. Fig. 155 zeigt den

Apparat von Delalande. *b* ist ein sehr geräumiger Glasballon, mit

Fig. 154.

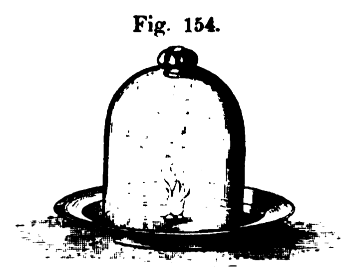
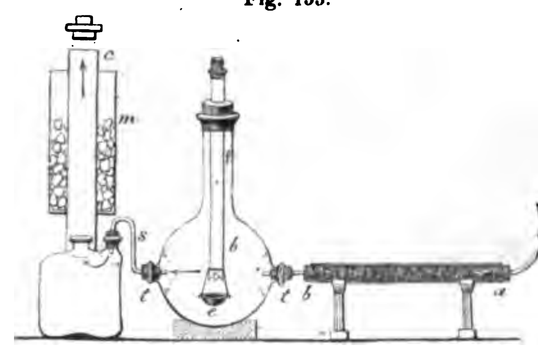


Fig. 155.

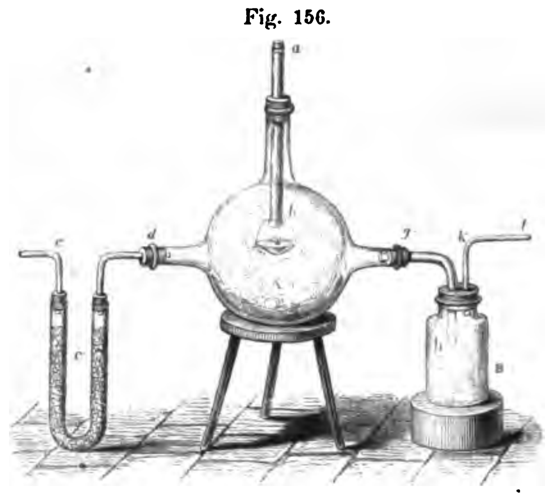


zwei Tubulaturen *t t*. Mittelst eines durchbohrten Korkes ist im Halse desselben die weit hinabreichende Porzellanröhre *f* befestigt, an welcher, an Platindrähten, das Schälchen *e* hängt. Die eine Tubulatur steht durch eine ziemlich weite Glasröhre mit der Chlorcalciumröhre *b a* in Verbindung, die andere durch das gebogene Glasrohr *s* mit der seitlichen Tubulatur einer doppelt tubulirten Flasche, auf deren mittlerer Tubulatur das Blechrohr *c* aufgekittet ist, welches der blecherne Mantel *m* auf gezeichnete Weise umgiebt. Der so zusammengestellte Apparat wird auf folgende Weise benutzt. Man füllt glühende Kohlen in den Zwischenraum zwischen *c* und *m*, dadurch wird in *c*, wie in einem Schornsteine, ein Luftstrom erzeugt und in Folge davon wird zunächst die feuchte Luft des Ballons durch trockene Luft ersetzt, welche die Chlorcalciumröhre *b a* passirt ist, da man das Porzellanrohr *f* durch einen Kork verschlossen hält. Man wirft hierauf ein sorgfältig abgetrocknetes Stück Phosphor durch *f* in das Schälchen *e*, entzündet es durch Berührung mit einem heissen Glasstabe und verkorkt *f* wieder. Die Verbrennung des Phosphors erfolgt nun in dem Strome trockner Luft, welche den Ballon durchzieht, und die entstandene vollkommen wasserfreie Phosphorsäure sammelt sich in dem Ballon an. Sobald das erste Stück Phosphor verbrannt ist, wirft man ein zweites ein u. s. f. Ist der Ballon nicht sehr geräumig, so muss man von Zeit zu Zeit mit der Verbrennung inne halten, damit der stark erhitzte Ballon sich abkühle. Hervorgehoben verdient zu werden, dass die Röhre, durch welche die Luft in den Ballon strömt, ziemlich weit sein muss, weil sonst wegen Mangel an Sauerstoff neben der Phosphorsäure viel Phosphoroxyd entsteht. Der Mantel *m* kann, um die Kohle glühend zu erhalten, an einigen Stellen durchlöchert sein. Nach beendeter Operation zieht man die Porzellanröhre und die Verbindungsröhre aus dem Ballon, verstopft alle Oeffnungen desselben, sammelt durch

Schütteln die Phosphorsäure zu einer magnesiaähnlichen Masse, die man in trockene wohl zu verschliessende Gefässe ausschüttet.

Der Apparat kann, wie leicht einzusehen, manchfach abgeändert werden, namentlich in Bezug auf die Vorrichtung zum Hervorbringen des Luftzuges. Fig. 156 zeigt einen solchen abgeänderten Apparat.

Fig. 156.



c ist die Röhre zum Trocknen der in den Ballon *A* tretenden Luft. *B* ist eine trockene Flasche, in welcher sich der durch den Luftzug aus dem Ballon entführte Antheil der wasserfreien Phosphorsäure ablagert. Die Röhre *kl* dieser Flasche steht mit einem Saugapparate, einem Aspirator, in Verbindung, kann aber natürlich auch mit der Zug-Vorrichtung des vorigen Apparats verbunden werden.

Die trockene wasserfreie Phosphorsäure ist durch dieselbe weisse Farbe, dieselbe Undurchsichtigkeit und durch dieselbe Abwesenheit von Krystallisation ausgezeichnet, welche die starre Kohlensäure zeigt. Lässt man sie einige Minuten an der Luft stehen, so zerfliesst sie, indem sie mit grosser Begierde die Feuchtigkeit der Luft anzieht. In Wasser gegeben, verursacht sie ein Zischen, wie wenn ein glühender Körper in Wasser getaucht wird, indem sie unter bedeutender Wärmeentwickelung sich mit Wasser zu Hydrat vereinigt. Auf die feuchte Zunge gebracht, wirkt sie wie glühendes Metall. Wegen der grossen chemischen Anziehung zu Wasser benutzt man sie in neuerer Zeit als kräftiges austrocknendes Mittel und als Mittel, Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Erhitzt man nämlich manche organische Substanzen, z. B. manche ätherische Oele, mit derselben, so veranlasst sie, dass der Sauerstoff dieser Substanzen mit dem nöthigen Wasserstoff zu Wasser zusammentritt, welches sich mit ihr verbindet, und ein Kohlenwasserstoff wird frei. Die wasserfreie Säure ist vollkommen feuerbeständig; bei Gegenwart von Wasserdämpfen, also als Hydrat, verflüchtigt sie sich.

Wasserhaltige Phosphorsäure. Die theoretischen Betrachtungen über die verschiedenen Hydrate, welche die Phosphorsäure zu geben vermag, für jetzt ganz aus den Augen lassend, soll zunächst nur die Darstellung der wasserhaltigen Phosphorsäure besprochen werden.

Die auf vorhin angegebene Weise gewonnene wasserfreie Phosphor-

säure verbindet sich, wie erwähnt, beim Eintragen in Wasser unter heftiger Erhitzung mit demselben. Ein Theil des entstandenen Hydrats löst sich sogleich in dem Wasser zu einer stark und rein sauer schmeckenden Flüssigkeit auf, ein anderer Theil bleibt als durchscheinende Masse eine Zeit lang ungelöst. Wenn man auf diese Weise die wasserhaltige Phosphorsäure aus Phosphor darzustellen beabsichtigt, so hat man natürlich nicht nöthig, die zum Verbrennen des Phosphors dienende Luft auszutrocknen.

Früher wurde die wasserhaltige Phosphorsäure meistens aus der sauren Flüssigkeit dargestellt, welche sich bei der langsamen Oxydation des Phosphors in dem Seite 510 Fig. 153 abgebildeten Apparate in der Flasche ansammelt, und welche ein Gemenge von phosphoriger Säure und Phosphorsäure ist. Wird diese Flüssigkeit nämlich in einer Porzellanschale eingedampft, und wenn sie concentrirter geworden, mit Salpetersäure versetzt und erhitzt, so lange noch rothe salpetrige Dämpfe auftreten, so wird die phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt. Durch Eindampfen der Flüssigkeit in Porzellan- oder Platingefässen, bis nicht mehr saure Dämpfe entweichen, entfernt man die überschüssig zugesetzte Salpetersäure. Es ist fast immer erforderlich, auch die Lösung der wasserfreien Phosphorsäure, welche durch lebhafte Verbrennung des Phosphors erhalten wurde, auf gleiche Weise mit Salpetersäure zu erhitzen und zu verdampfen, da dieselbe gewöhnlich nicht völlig frei ist von phosphoriger Säure.

Jetzt bereitet man meistens die wasserhaltige Phosphorsäure durch directe Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure. Man übergiesst den Phosphor in einer geräumigen tubulirten Retorte mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,2 bis 1,21 specif. Gewicht (*Acidum nitricum purum* der Preuss. Pharmacopoe), legt die Retorte, wenn sie nicht zu gross, auf den Ring eines Windofens *) (Fig. 157), sonst in ein Sandbad, und lässt

Fig. 157.



*) Ein für allemal will ich bemerken, dass es zur Vermehrung der Sicherheit

den Hals derselben lose in eine geräumige Vorlage treten. Hierauf erwärmt man, bis lebhafte, keineswegs aber stürmische Reaction eintritt und unterhält diese durch gehörige Regulirung der Temperatur. Gasblasen müssen ununterbrochen und in grosser Menge vom Phosphor aufsteigen, die Retorte und Vorlage müssen sich mit weissen Nebeln von phosphoriger Säure und gelbrothen salpetrigen Dämpfen anfüllen, aber die Vorlage darf nicht bedeutend warm werden, wie es der Fall ist, wenn der Inhalt der Retorte siedet, was sich auch sogleich durch ein schwaches Stossen zu erkennen giebt. Erhitzung bis zum Siedpunkte ist in mehr als einer Hinsicht nachtheilig. Die Oxydation des Phosphors kann nur an der Oberfläche desselben erfolgen; es ist also zur Vollendung derselben eine gewisse Zeit nöthig; siedet die Flüssigkeit, so geht zu schnell eine grosse Menge Salpetersäure über, so findet zu rasch Verminderung des Oxydationsmittels statt, und man ist genöthigt, das Uebergegangene wiederholt in die Retorte zurückzugiessen. Auch erfolgt die Oxydation des Phosphors beim Siedpunkte der Salpetersäure keineswegs rascher als bei etwas niederer Temperatur, sondern sogar langsamer. Reinsch (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 28, S. 390) hat nämlich gezeigt, dass Gegenwart von Luft die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure beschleunigt, wahrscheinlich weil die salpetrigen Dämpfe, welche sich beim Zusammentreffen des aus der sauren Flüssigkeit entweichenden Stickstoffoxydgases mit der Luft bilden, zum Theil von der Flüssigkeit verschluckt werden und deren Oxydationsvermögen erhöhen. Siedet nun die Flüssigkeit in der Retorte, so treiben die entweichenden Dämpfe die Luft aus derselben, und es können sich daher nicht die, die Oxydation befördernden, rothen salpetrigen Dämpfe erzeugen. Reinsch räth deshalb an, den Tubulus der Retorte nur lose durch einen eckigen Glasstöpsel zu verschliessen, damit die Luft leichter in das Innere der Retorte dringen könne. Endlich hat die Erhitzung zum Siedpunkte noch den Nachtheil, dass eine namhafte Menge Phosphor in die Vorlage überdestillirt.

Wenn man auf angegebene Weise die Digestion des Phosphors mit der Salpetersäure so lange fortgesetzt hat, bis ohngefähr die Hälfte vom Gewichte der angewandten Säure in die Vorlage übergegangen ist, so giesst man das Uebergegangene in die Retorte zurück, theils um die letzten Antheile des noch vorhandenen Phosphors zu oxydiren, theils um die phosphorige Säure, welche unter diesen Umständen immer in grösserer oder geringerer Menge neben der Phosphorsäure sich bildet, und welche zum Theil in weissen Nebeln in die Vorlage überging, in Phosphorsäure zu verwandeln. Man digerirt zuerst wieder bei mässig hoher Temperatur, dann aber, wenn der Phosphor vollständig oder doch fast vollständig aufgelöst worden, steigert man die Hitze bis zum Sieden und destillirt nun

---

recht zweckmässig ist, ein Drahtnetz unter die Retorte auf den Ring zu legen. Man erhält solche Netze, alte Siebböden, von dem Siebmacher in beliebiger Auswahl sehr billig.

in die gehörig abzukühlende Vorlage 5 — 7 Thle. Flüssigkeit ab. Diese ist eine Salpetersäure von ohngefähr 1,1 bis 1,14 specif. Gewicht, welche, durch Zusatz von concentrirter Säure auf das specif. Gewicht von 1,2 bis 1,21 gebracht, zur Darstellung einer neuen Menge von Phosphorsäure benutzt werden kann. Gegen das Ende der Destillation beginnt nochmals lebhafte Entwickelung rother salpetriger Dämpfe, indem erst bei einer gewissen Concentration, also wahrscheinlich bei einer gewissen hohen Temperatur, die letzten Antheile der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure oxydirt werden.

Die Flüssigkeit in der Retorte wird nun schliesslich in einer Porzellanschale bis zur vollständigen Entfernung der immer noch vorhandenen Salpetersäure eingedampft. Bei diesem Eindampfen zeigt sich die bemerkenswerthe Erscheinung, dass sich dieselbe, in einer gewissen Periode, mehr und mehr gelb färbt und dass alsdann eine lebhafte, bisweilen stürmische Entwickelung von Stickstoffoxyd stattfindet, in Folge davon, dass eine Verbindung von Untersalpetersäure und Phosphorsäure, ähnlich der Verbindung von Untersalpetersäure mit Schwefelsäure (Seite 287), in ihre Bestandtheile zerfällt. Die letzten Antheile von Salpetersäure sind ausgetrieben, sobald nicht mehr saure Dämpfe entweichen; eine wasserhaltige Phosphorsäure bleibt zurück, welche erkaltet die Consistenz eines sehr dicken Syrups besitzt (1,880 specif. Gew.). Da 1 Unze Phosphor reichlich 3 Unzen dieser Säure liefert, so kann man annehmen, dass dieselbe das Hydrat: $3\,HO, PO_5$ repräsentirt. Wird diese Säure mit Wasser bis zu dem specifischen Gewichte von 1,13 verdünnt, so erhält man das *Acidum phosphoricum purum* Ph. bor. 1 Unze Phosphor liefert ohngefähr 13 Unzen dieser Säure (Otto). Andere Pharmacopoeen lassen die Verdünnung bis zum zehnfachen Gewichte des Phosphors vornehmen, wodurch eine Säure von ohngefähr 1,16 specif. Gewicht entsteht, welche das *Acidum phosphoricum concentratum* darstellt. Durch weitere Verdünnung mit gleichen Theilen Wasser wird daraus das *Acidum dilutum* von 1,08 specif. Gewicht bereitet.

Es kann nicht dringend genug darauf aufmerksam gemacht werden, bei der Darstellung der Phosphorsäure auf eben beschriebene Weise die Salpetersäure nicht concentrirter zu nehmen als angegeben ist, weil sonst, durch zu heftige Einwirkung, der Phosphor entzündet und nach zersprengter Retorte umhergeschleudert werden könnte.

Die erhaltene wässerige Phosphorsäure (Auflösung von Phosphorsäurehydrat in Wasser) ist rein, wenn die Materialien zur Darstellung derselben, also der Phosphor und die Salpetersäure, rein waren und wenn *lege artis* operirt wurde. Enthielt die benutzte Salpetersäure Schwefelsäure oder wurde mit Schwefel verunreinigter Phosphor, — welcher vorgekommen sein soll —, angewandt, so kann die Phosphorsäure schwefelsäurehaltig sein, wenn dieselbe nicht bis zur vollständigen Verflüchtigung der Schwefelsäure eingedampft und erhitzt worden war. Chlorgehalt der Salpetersäure ist unschädlich.

Arsenhaltiger Phosphor — und der meiste im Handel vorkommende Phosphor enthält Arsen (Seite 500) — liefert eine mit Arsensäure verunreinigte Phosphorsäure, da das Arsen sowohl beim Verbrennen des Phosphors, als auch bei der langsamen Oxydation in feuchter Luft und der Oxydation durch Salpetersäure, gleichzeitig mit dem Phosphor oxydirt wird. Die Entfernung des Arsens aus der Phosphorsäure bietet indess so wenig Schwierigkeiten dar, dass ein arsenhaltiger Phosphor recht wohl zur Darstellung der Phosphorsäure dienen kann, wenn nur die erforderliche Sorgfalt auf die Reinigung der erhaltenen Säure verwandt wird. Die Reinigung wird auf folgende Weise bewerkstelligt.

Man verdünnt die durch Eindampfen vollständig von Salpetersäure befreite Phosphorsäure mit Wasser, leitet anhaltend Schwefelwasserstoff in diese verdünnte Säure und lässt sie bedeckt 24 Stunden an einem temperirten Orte stehen. Riecht sie nach dieser Zeit noch stark nach Schwefelwasserstoff, so reichte das absorbirte Schwefelwasserstoffgas zur Zersetzung der vorhandenen Arsensäure hin, riecht sie nicht mehr, wie es gewöhnlich der Fall ist, wenn man nicht gehörig stark verdünnte, so muss das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas wiederholt werden. Hierauf erhält man die Flüssigkeit, in einem Kolben oder einer Porzellanschale, so lange in einer Temperatur von 40 bis 50° C., bis sich das ausgeschiedene Schwefelarsen zu grössern Flocken vereinigt hat, wonach man filtrirt und so weit es erforderlich wiederum eindampft. Mit dem Arsen wird durch Schwefelwasserstoff auch das Antimon entfernt, welches aus antimonhaltigem Phosphor, der im Handel vorgekommen ist, in die Säure gelangte. Es ist durchaus erforderlich, dass die mit Schwefelwasserstoff zu behandelnde Phosphorsäure durch Eindampfen von dem letzten Antheile Salpetersäure befreit werde, weil durch Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff sich Schwefelsäure bilden kann, und dass sie vollkommen frei sein muss von phosphoriger Säure, brauchte wohl kaum erwähnt zu werden.

Wenn man das bei langsamer Oxydation des Phosphors erhaltene Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure eindampft, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration das Arsen im metallischen Zustande als schwarzes Pulver aus, welches, nach dem Verdünnen der Flüssigkeit, leicht durch Filtration entfernt werden kann. Die so von Arsen befreite verdünnte Säure wird nun, wie oben angegeben, mit Salpetersäure versetzt und eingedampft. Die Reduction des Arsens erfolgt entweder dadurch, dass bei einer bestimmten hohen Temperatur die phosphorige Säure der Arsensäure den Sauerstoff entzieht, oder dadurch, dass Phosphorwasserstoff aus der phosphorigen Säure (Seite 511) desoxydirend auf die Arsensäure wirkt.

Eisenhaltiger Phosphor, welcher im Handel gefunden worden ist, liefert natürlich eine eisenoxydhaltige Phosphorsäure. Die Entfernung des Eisens aus dem Phosphor gelingt nach Geiseler ziemlich vollständig durch Digestion desselben mit salpetersäurehaltigem Wasser.

Die Prüfung der officinellen flüssigen Phosphorsäure aus Phosphor, des *Acidum phosphoricum e Phosphoro*, ergiebt sich im Allgemeinen schon aus dem Mitgetheilten. Sie muss die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Concentration besitzen, welche sich durch das specifische Gewicht erkennen lässt. — Mit Chlorbarium darf sie keinen Niederschlag geben, oder der, nach dem Neutralisiren, dadurch entstandene Niederschlag muss auf Zusatz von Salzsäure sich auflösen; geschieht dies nicht, so enthält sie Schwefelsäure; sie ist dann entweder nicht aus Phosphor, sondern aus Knochen bereitet (siehe später), oder der Phosphor enthielt Schwefel, oder die zur Darstellung benutzte Salpetersäure enthielt Schwefelsäure, oder die Schwefelsäure ist, auf früher angegebene Weise, aus dem, zur Reinigung von Arsen, angewandten Schwefelwasserstoff entstanden. — Schwefelwasserstoff darf nach längerer Zeit, und beim Erwärmen, keinen Niederschlag von Schwefelarsen erzeugen und nach dem Verfahren von Marsh geprüft, darf sie nicht die Entstehung von Arsenflecken auf Porzellan veranlassen (Seite 269). — Mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt darf sie nicht getrübt werden; sie enthält sonst Erden und ist dann aus Knochen bereitet und nicht gehörig gereinigt. — Mit einem Tropfen Indigolösung blau gefärbt, darf sie beim Erhitzen die blaue Farbe nicht verlieren, und mit reiner concentrirter Schwefelsäure gemengt, darf sie auf Zusatz von Eisenvitriol nicht braun werden, es findet sich sonst Salpetersäure in derselben. — Quecksilberoxydulsalze müssen gelblich weiss, nicht schwärzlich gefällt werden, sie enthält sonst phosphorige Säure. — Silbersolution giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak einen gelben oder, wenn wasserfreie oder geschmolzene Phosphorsäure kürzlich in Wasser gelöst wurde, einen weissen Niederschlag (siehe unten), sowohl der eine als der andere Niederschlag muss auf Zusatz von Salpetersäure verschwinden, geschieht dies nicht, so kommt Salzsäure darin vor. Ist der Niederschlag bräunlich, so enthält sie phosphorige Säure. — Mit einer Lösung von schwefliger Säure erhitzt, darf keine Ausscheidung von Schwefel erfolgen (phosphorige Säure, Wöhler). Die Prüfung der officinellen Säure auf phosphorige Säure ist stets sorgfältig auszuführen, da diese Säure giftig wirkt, während die reine Phosphorsäure ein ganz unschuldiges Mittel ist.

In früherer Zeit, als der Phosphor noch hoch im Preise stand und die Salpetersäure noch nicht so billig war wie jetzt, bereitete man die Phosphorsäure sehr häufig direct aus Knochen, und die meisten Pharmacopoeen enthielten neben der Vorschrift zur Bereitung eines *Acidum phosphoricum purum s. e Phosphoro* noch eine Vorschrift zur Bereitung eines *Acidum phosphoricum depuratum s. ex ossibus*. Jetzt ist die Darstellung der Phosphorsäure aus Knochen fast nur noch für die Bereitung grösserer Mengen von phosphorsaurem Natron von Bedeutung, da der verhältnissmässig geringe Verbrauch an freier Phosphorsäure es wohl meistens räthlicher erscheinen lassen wird, die dafür bestimmte Säure aus Phosphor darzustellen.

Die Knochen werden im gebrannten, und zwar am besten im weissgebrannten Zustande angewandt. Man kann weissgebrannte Knochen aus Knochenbrennereien käuflich erhalten, wo sie, zum Leidwesen der Fabrikanten, öfterer entstehen, als erwünscht ist. Fehlt diese Quelle, so muss man die Knochen selbst brennen, was keine Mühe verursacht, indem man sie nur, wie Stücke Holz, in irgend eine Feuerung zu werfen braucht. Schwarze Stellen, die sich daran etwa noch zeigen, schaden nicht (Mohr).

Die calcinirten, weissgebrannten Knochen enthalten, wie Seite 489 gesagt wurde, vorzüglich phosphorsauren und kohlensauren Kalk; ausserdem kommt stets noch mehr oder weniger phosphorsaure Magnesia darin vor. Um die Phosphorsäure daraus abzuscheiden, digerirt man dieselben im Allgemeinen mit mässig verdünnter Schwefelsäure, wodurch schwefelsaurer Kalk entsteht und eine kalkhaltige und magnesiahaltige Phosphorsäure (saurer phosphorsaurer Kalk und Magnesia) abgeschieden wird, aus der man auf manchfache Weise den Kalk und die Magnesia mehr oder weniger vollständig entfernt.

Das Verhältniss der Schwefelsäure zu den calcinirten Knochen wird ungemein verschieden angegeben, von $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure auf 1 Thl. Knochen bis zu $1^1/_3$ Thl. Schwefelsäure auf 1 Thl. Knochen. Je grösser im Allgemeinen die Menge der Schwefelsäure, desto vollständiger die Entfernung des Kalkes, desto grösser also die Ausbeute, weil beim Eindampfen, in dem Maasse als die Concentration vorschreitet, die freie Schwefelsäure den noch vorhandenen Kalk als Gyps ausscheidet, indem dieser in concentrirter Säure sehr schwer löslich ist. Deshalb pflegt auch wohl noch während des Eindampfens Schwefelsäure zugesetzt zu werden. Die etwa überschüssig vorhandene Schwefelsäure lässt sich durch gehörig starkes Erhitzen des Rückstandes entfernen.

$^9/_{10}$ bis 1 Thl. englische Schwefelsäure auf 1 Thl. gebrannte Knochen scheint mir im Allgemeinen, das heisst mit Rücksicht auf die abweichende Zusammensetzung der Knochen, ein sehr zweckmässiges Verhältniss zu sein. Vermindert man die Menge der Schwefelsäure, so resultirt eine kalkhaltige Phosphorsäure, indem die Schwefelsäure zur vollständigen Entfernung des Kalkes dann nicht mehr ausreicht. Diese kalkhaltige Phosphorsäure ist aber frei von Eisenoxyd, während die mit einer grössern Menge von Schwefelsäure gewonnene Säure phosphorsaures Eisenoxyd enthält (Wackenroder).

Die Behandlung der calcinirten Knochen mit der verdünnten Schwefelsäure kann in Porzellan-, Steinzeug- und Blei-Gefässen ausgeführt werden. Man digerirt bei erhöhter Temperatur anhaltend (bis mehrere Tage) und steigert zuletzt die Temperatur zum Sieden. Es ist nicht erforderlich, die Knochen zu pulverisiren; sie werden in ganzen Stücken allmälig zersetzt und das Entstehen eines gleichförmigen Breies ist dann ein Zeichen der vollständigen Zersetzung, aber vorgängiges Pulverisiren fördert die Arbeit sehr. Zum Coliren dient gebleichtes Leinen; der rück-

ständige Gyps wird in dem Leinen ausgedrückt und ausgepresst. Das Verdampfen der erhaltenen verdünnten unreinen Säure ist am besten in Porzellangefässen auszuführen. Der sich ausscheidende Gyps wird wiederholt durch Coliren oder Filtriren entfernt. Die letzte Concentration der Säure, über die Syrupsdicke hinaus, durch welche noch vorhandene Schwefelsäure ausgetrieben wird, lässt sich nur in Platingefässen bewerkstelligen, da Porzellangefässe dabei zerfressen werden.

Specielle Vorschriften zur Erzielung eines möglichst reinen Präparats sind sehr viele gegeben:

Liebig giebt die folgende, welche im Allgemeinen von der *Pharmacopoea badensis* angenommen ist.

10 Thle. der weissgebrannten Knochen werden in einem geräumigen irdenen Gefässe, mit 30 bis 40 Thln. Wasser übergossen und unter Umrühren 9 Thle. concentrirte Schwefelsäure zugegeben. Nach 12 bis 24 Stunden setzt man noch 50 bis 60 Thle. Wasser hinzu und digerirt dann die Masse 24 bis 48 Stunden lang oder kocht dieselbe einige Zeit lang. Die Schwefelsäure entzieht, wie oben gesagt, dem phosphorsauren Kalke einen Theil des Kalkes, indem sie mit demselben schwerlöslichen Gyps bildet, und es entsteht leicht auflöslicher saurer phosphorsaurer Kalk, oder Phosphorsäure, welche phosphorsauren Kalk in Auflösung zurückhält (siehe auch bei Phosphor, Seite 490). Sobald die Zersetzung beendet ist, colirt man durch genässte Leinwand, presst den Rückstand (Gyps) scharf aus, rührt ihn mit etwas Wasser an, presst wieder aus, und wiederholt dies einigemal. Die abgelaufene Flüssigkeit wird zur Syrupsconsistenz eingedampft und ihr dann tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so lange noch Gyps dadurch abgeschieden wird. Das Ganze gesteht zu einem weissen Brei, von welchem man das Flüssige abcolirt oder abfiltrirt; den Rückstand presst und wäscht man aus. Die Flüssigkeit wird aufs Neue zur Syrupsconsistenz verdampft und auf angegebene Weise mit Schwefelsäure geprüft, ob sich noch Gyps ausscheidet. Bei dem Verdampfen setzt sich saure phosphorsaure Bittererde in säulenförmigen Krystallen ab, welche man durch Coliren leicht trennen kann. Zur Entfernung der im grossen Ueberschusse vorhandenen Schwefelsäure muss die Flüssigkeit schliesslich in Platingefässen eingedampft werden.

Anstatt den Kalk aus der kalkhaltigen Phosphorsäure auf die von Liebig angegebene Weise, nämlich dadurch zu entfernen, dass man dieselbe wiederholt bei Syrupsconsistenz mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, und so die Ausscheidung von Gyps bewirkt, da dieser in concentrirter Säure fast unlöslich ist, beseitigt man denselben häufiger noch durch Weingeist, ein Verfahren, welches bei Darstellung kleinerer Mengen der Säure das geeignetste ist, und sich für Apotheken und kleinere Laboratorien dadurch empfiehlt, dass dabei die Schwefelsäure ohne Platingefässe vollständig entfernt werden kann. Man vermischt die zur Syrupsconsistenz eingedampfte kalkhaltige und schwefelsäurehaltige Phosphorsäure mit der doppelten oder dreifachen Menge Weingeist von 85 Proc. Aller

noch vorhandene Kalk scheidet sich als Gyps aus, wenn eine hinreichende Menge von Schwefelsäure in der Flüssigkeit vorhanden ist, was man daran erkennt, dass Schwefelsäure in der mit Weingeist gemischten und filtrirten Flüssigkeit keinen Niederschlag hervorbringt. Reicht die in der Säure vorhandene Schwefelsäure nicht hin, um mit dem darin vorhandenen Kalke Gyps zu bilden, wie es immer der Fall ist, wenn die Zersetzung der Knochen durch eine geringere als die oben angegebene Menge von Schwefelsäure bewerkstelligt wurde, z. B. durch $^5/_6$ oder $^3/_4$ Theile Schwefelsäure, so scheidet Weingeist neben mehr oder weniger Gyps auch sauren phosphorsauren Kalk ($\dot{C}a_4\, \dot{H}_2, \dddot{\overset{..}{P}}_3$?) aus. Die Ausscheidung dieses phosphorsauren Kalkes erfolgt indess nicht so vollständig als die des Gypses durch Weingeist und man erleidet natürlich Verlust an Phosphorsäure.

Giebt man, im Falle es in der mit Weingeist vermischten Flüssigkeit zur vollständigen Abscheidung des Kalkes an Schwefelsäure fehlt, noch mässig verdünnte Schwefelsäure hinzu, so werden dadurch, nach kurzer Digestion, sowohl der schon von dem Weingeist gefällte, als auch der noch in Auflösung befindliche saure phosphorsaure Kalk zersetzt. Wenn nicht besondere Gründe dagegen sprechen, ist diese Zersetzung immer vortheilhaft und rathsam. Ein geübter Arbeiter ist im Stande, durch vorsichtig nach und nach zugesetzte Schwefelsäure, unter Prüfung abfiltrirter Proben der Flüssigkeit, auf angegebene Weise den Kalk möglichst vollständig zu entfernen, ohne doch einen Ueberschuss an Schwefelsäure in die Flüssigkeit zu bringen, und eben so vermag derselbe, wenn sich, im andern Falle, ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure finden sollte, durch einen entsprechenden Zusatz von fein gepulverten gebrannten Knochen diesen Ueberschuss zur Abscheidung von Phosphorsäure noch nutzbar zu verwenden (Otto).

Die von dem ausgeschiedenen Gyps, resp. auch phosphorsaurem Kalke abcolirte oder abfiltrirte Flüssigkeit enthält jetzt neben der Phosphorsäure und dem Weingeiste meistens entweder noch etwas freie Schwefelsäure oder noch etwas phosphorsauren Kalk und den grössten Theil der Magnesia der Knochen, da Weingeist erst nach längerer Zeit und unvollständig die Abscheidung der Magnesia als Phosphorsäure- oder Schwefelsäure-Salz bewerkstelligt. Zur Gewinnung des Weingeistes wird nun diese Flüssigkeit in einer Retorte der Destillation unterworfen, so lange noch alkoholhaltige Dämpfe übergehen. Durch Einwirkung der Phosphorsäure und der etwa vorhandenen Schwefelsäure auf den Weingeist während der Destillation, entsteht etwas Aetherphosphorsäure und Aetherschwefelsäure, welche bei der Phosphorsäure im Rückstande bleiben. Beim weitern Eindampfen dieses Rückstandes in einer Porzellanschale tritt Färbung ein, in Folge davon, dass die Aethersäuren unter Abscheidung von kohliger Substanz zersetzt werden; man giebt deshalb etwas Salpetersäure hinzu, welche die Entfärbung leicht und vollständig bewirkt, oder digerirt die gefärbte Säure, nach Wackenroder, nachdem dieselbe verdünnt wor-

den, mit geglühter Kohle. Die dann neben der Phosphorsäure noch vorhandene Schwefelsäure kann vollständig nur durch fortgesetztes Erhitzen in Platingefässen entfernt werden, da, wie erwähnt, die concentrirte schwefelsäurehaltige Phosphorsäure die Glasur des Porzellans ohnfehlbar zerfrisst.

Das *Acidum phosphoricum ex ossibus* oder *depuratum* der Pharmacopoeen ist meistens eine auf angegebene Weise durch Weingeist gereinigte Phosphorsäure aus Knochen. Die Vorschrift der Pharmacopoe muss bei der Bereitung derselben befolgt werden, da diese die Beschaffenheit des Präparates bedingt. Nach der vorigen Ausgabe der Preuss. Pharmacopoe, durch Zersetzung der Knochen mit $^3/_5$ Schwefelsäure dargestellt, enthält es stets noch Kalk, nach der Sächsischen Pharmacopoe durch Zersetzung der Knochen mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure gewonnen (wobei, wie früher bemerkt, die Ausbeute weit beträchtlicher ist), kommt, wie Wackenroder bemerkt, stets freie Schwefelsäure und auch Eisenoxyd vor; deshalb empfiehlt Wackenroder die mittlere Menge Schwefelsäure, nämlich $^3/_4$, und Wittstein lässt $^5/_6$ Schwefelsäure nehmen. 100 Thle. weissgebrannte Knochen liefern nach Wackenroder 60 Theile *Acidum phosphoricum ex ossibus* von 1,136 specif. Gewicht.

Enthält die zur Darstellung der Phosphorsäure aus Knochen benutzte Schwefelsäure Arsen, so muss die Abscheidung des Arsens durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligt werden, wie es Seite 518 gelehrt ist.

Die Reinheit, welche das *Acidum phosphoricum ex ossibus* der Officinen zeigen muss, wird, wie schon gesagt, durch die Vorschrift der geltenden Pharmacopoe bestimmt. Chlorbarium lässt durch einen entstehenden weissen Niederschlag die Gegenwart von Schwefelsäure erkennen. Weingeist fällt schwefelsauren oder phosphorsauren Kalk; Aetzammoniak fällt phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia; der erstere tritt als flockiger, die letztere als krystallinischer Niederschlag auf. Oxalsaures Kali fällt oxalsauren Kalk. Blutlaugensalz giebt durch Bildung von Berlinerblau das Vorhandensein von Eisenoxydsalz zu erkennen. Arsengehalt ist durch Schwefelwasserstoff und durch die Methode von Marsh, durch die Bildung von Arsenwasserstoff zu ermitteln, wenn die Säure in ein Gasentbindungsgefäss gegeben wird, in welchem man durch Einwirkung von Zink auf verdünnte reine Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt.

Dem geübten Arbeiter gelingt es, namentlich auf dem Seite 522 bezeichneten Wege, die Phosphorsäure aus Knochen, so gut wie völlig frei von Schwefelsäure und Kalk zu erhalten, aber es bleibt stets Magnesia darin, weil diese auf keinem der mitgetheilten Wege zur Darstellung der Säure entfernt wird. Die Säure giebt deshalb immer mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Wenn man, nach Gregory und Maddrell, die Säure eindampft und längere Zeit hindurch bei der Temperatur von 316° C. erhält (in Platingefässen), so scheidet sich das Magnesiasalz der einen Modification der Phosphorsäure, der Metaphosphorsäure, als ganz unlösliches Pulver aus

und die Säure ist dann frei von Magnesia (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 94; Bd. 61, S. 53).

Wird die Phosphorsäure aus Knochen für die Bereitung von phosphorsaurem Natron dargestellt, wie es meistens der Fall, so ist eine besondere Reinigung derselben von Kalk, Magnesia und Schwefelsäure nicht erforderlich, weil bei dem Neutralisiren durch kohlensaures Natron die erstern beiden als Phosphorsäure-Salze abgeschieden werden und die Schwefelsäure als schwefelsaures Natron beim Krystallisiren in der Mutterlauge bleibt. Man zersetzt, wie oben Seite 520 angegeben, die Knochen durch die Schwefelsäure ($^{9}/_{10}$), dampft die entstandene, Kalk, Magnesia und Schwefelsäure enthaltende Lösung der Phosphorsäure ein, um den Gyps so viel als möglich zu beseitigen, verdünnt sie dann wieder mit Wasser, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natron, fügt dann noch einen kleinen Ueberschuss dieses Salzes hinzu, colirt die Flüssigkeit, welche nun phosphorsaures Natron enthält, von dem ausgeschiedenen phosphorsauren Kalke und Magnesia, bringt sie *lege artis* zur Krystallisation, und reinigt die resultirenden Krystalle, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren (siehe phosphorsaures Natron). — Wenn man die Säurelösung anstatt mit kohlensaurem Natron, mit kohlensaurem Ammoniak oder mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt, so werden ebenfalls der Kalk und die Magnesia als Phosphorsäure-Salze gefällt und es entsteht eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak, die eventuell auch schwefelsaures Ammoniak enthält. Dampft man diese ein und glüht man die Salzmasse im Platintiegel, so entweichen Ammoniak und Schwefelsäure und es bleibt Phosphorsäure. Man hat vorgeschlagen, die reine Phosphorsäure aus Knochen auf diese Weise zu bereiten.

Eine eben so reine oder doch fast eben so reine Phosphorsäure, wie aus Phosphor, lässt sich aus Knochen dadurch gewinnen, dass man aus der unreinen, Kalk, Magnesia und Schwefelsäure enthaltenden Säure mittelst einer Bleizuckerlösung, welche mit etwas concentrirtem Essig versetzt ist, phosphorsaures Bleioxyd fällt und dies, nach sorgfältigem Auswaschen, durch Digestion mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Roder empfiehlt auf 16 Thle. des getrockneten phosphorsauren Bleioxyds $4^{1}/_{2}$ Thle. englische Schwefelsäure, mit 16 Thln. destillirten Wassers verdünnt, zu nehmen; zweckmässiger dürfte es aber sein, das phosphorsaure Bleioxyd nicht zu trocknen, sondern es feucht durch nach und nach, unter Prüfung abfiltrirter Proben, zugegebene Schwefelsäure zu zersetzen (Pharmac. Centralblatt, 1851. Seite 367).

Acidum phosphoricum glaciale. Wird die aus Phosphor oder aus Knochen, auf die eine oder andere Weise erhaltene wässerige Lösung der Phosphorsäure, nachdem sie vorläufig in Porzellangefässen concentrirt ist, in Platingefässen eingedampft, bis eine herausgenommene Probe auf Platinblech erstarrt, so erhält man nach dem Ausgiessen auf Platinblech die feste wasserhaltige Phosphorsäure, welche, wegen deren Aehnlichkeit

mit Glas und Eis, die Namen **glasige Phosphorsäure** und *Acidum phosphoricum glaciale* führt. Aus einer möglichst reinen Lösung der Säure dargestellt, ist die glasige Phosphorsäure nicht sehr hart, zerfliesst sie leicht an der Luft, durch Anziehung von Feuchtigkeit, und löst sie sich leicht in Wasser. Aus kalkhaltigen und magnesiahaltigen Lösungen bereitet, oder, was ganz unzweckmässig, in Tiegeln von Porzellan oder hessischen Tiegeln geschmolzen, welche dadurch äusserst stark angegriffen werden, ist sie, entsprechend der Menge der Erden, welche sie dann enthält, härter, weniger zerfliesslich und schwieriger löslich in Wasser *). Die kieselsäurehaltige und thonerdehaltige Säure (von den Tiegeln) hinterlässt beim Auflösen in Wasser gallertartige Flocken. Die Auflösung in Wasser wird sich, je nach der Gewinnung der Säure, im Allgemeinen wie das flüssige *Acidum phosphoricum e Phosphoro* der Officinen oder wie das *ex ossibus* verhalten. Von Ursachen, welche sofort erörtert werden sollen, müssen sich indess einige abweichende Reactionen zeigen. So bringt salpetersaures Silberoxyd in der frisch bereiteten Lösung, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, nicht einen gelben, sondern einen weissen Niederschlag hervor, und Ammoniak fällt nicht sofort phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia, wenn diese vorhanden. Wenn man die Auflösung mit Salpetersäure eine kurze Zeit lang kocht, so wird die durch Glühen entstandene Modification der Phosphorsäure, welche die abweichende Reaction giebt, in die Modification umgeändert, welche in der auf nassem Wege bereiteten Säure vorkommt, und deshalb ist es anzurathen, diese Umänderung vor der Prüfung auszuführen.

Die verschiedenen isomeren Modificationen der Phosphorsäure; die verschiedenen Hydrate. Es ist bekannt, dass manche Säuren mit Wasser mehrere Hydrate von bestimmter Zusammensetzung geben können. Die Schwefelsäure z. B. bildet, unter anderen, die Hydrate: $HO, 2SO_3$, HO, SO_3 und $2HO, SO_3$. Verdünnt man diese Hydrate mit Wasser oder löst man die wasserfreie Schwefelsäure in Wasser auf und sättigt man die Lösung mit Kali (oder Natron, oder einer andern Base), so resultirt unter allen Umständen ein und dasselbe Schwefelsäure-Salz, nämlich das dem Hydrate HO, SO_3 entsprechende Salz: KaO, SO_3. Daraus ergiebt sich, dass die wässerigen Lösungen dieser verschiedenen Hydrate und der wasserfreien Säure gegen Reagen-

*) Mir ist glasige Phosphorsäure vorgekommen, welche so hart und schwer löslich in Wasser war, dass man sie für Spiegelglas hätte nehmen können. Durch Abwaschen in Wasser von dem dünnen feuchten sauren Ueberzuge befreit, der sich beim Liegen an der Luft auf derselben bildete, zeigte sie sich im Munde völlig geschmacklos und erst nachdem sie wieder einige Zeit an der Luft gelegen, schmeckte sie sauer. Sie enthielt viel Magnesia. Mir scheint es, als ob das Vorkommen einer gewissen, wenn auch geringen Menge von Erdsalzen zur Gewinnung eines vollkommen festen und harten Phosphorglases unerlässlich wäre.

tien ganz dasselbe Verhalten zeigen müssen, dass sie z. B. durch Barytsalze oder Bleisalze auf ganz gleiche Weise afficirt werden. Man muss daher annehmen, dass die wässerige Lösung der Schwefelsäure stets nur das Hydrat HO, SO_3 enthält, welches sein basisches Hydratwasser gegen Metalloxyde austauscht, dass überhaupt die Schwefelsäure nur ein einziges Salz mit Wasser bildet, dass nur ein einziges schwefelsaures Wasser existirt.

Ganz anders verhält es sich mit der Phosphorsäure. Die Phosphorsäure bildet mit Wasser drei Salze, nämlich die drei Hydrate: HO, PO_5, $2HO, PO_5$ und $3HO, PO_5$, welche sich alle unverändert in Wasser auflösen, mit Basen daher drei entsprechende Reihen von Salzen geben, in denen resp. 1, 2 oder 3 Aeq. von den Basen, welche, wie das Wasser, 1 Aeq. Sauerstoff enthalten, oder eine deren Sauerstoffgehalt entsprechende Menge der sauerstoffreicheren Basen sich finden und welche sich daher gegen Reagentien ganz verschieden, nämlich wie drei ganz verschiedene Säuren verhalten.

Es war früher stets behauptet worden, dass der Phosphorsäure die Eigenschaft abgehe, das Eiweiss zum Gerinnen zu bringen, das Eiweiss zu coaguliren. Vor ohngefähr 15 Jahren gab Engelhart an, dass diese Behauptung ungegründet sei, dass die Phosphorsäure diese Eigenschaft, wie die Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. besitze. Bei den Untersuchungen, welche diesen widersprechenden Angaben folgten, erinnerte sich Engelhart, dass die von ihm benutzte Säure durch Verbrennen des Phosphors dargestellt und sogleich nach erfolgter Auflösung in Wasser angewandt worden war. Er fand dann, dass die Auflösung der Säure die Fähigkeit, Eiweiss zu coaguliren, nach einigen Tagen verloren hatte, und so erkannte Engelhart zuerst, dass die durch Verbrennen von Phosphor dargestellte Phosphorsäure andere Eigenschaften besitzt als die auf nassem Wege bereitete Säure.

Einige Zeit darauf beobachtete Clarke, dass das gewöhnliche phosphorsaure Natron der Officinen nach dem Glühen und Wiederauflösen in Wasser nicht wieder dasselbe Salz giebt, sondern ein ganz verschieden krystallisirtes Salz. Er nannte dasselbe, von seiner Entstehung durch Erhitzen, pyrophosphorsaures Natron und fand, dass es die Lösung von salpetersaurem Silberoxyd weiss fällte, während das gewöhnliche phosphorsaure Natron in der Lösung dieses Silbersalzes bekanntlich einen gelben Niederschlag hervorbringt.

In einer höchst ausgezeichneten Arbeit zeigte nun Graham, was schon oben angedeutet wurde, dass das angeführte verschiedene Verhalten der Phosphorsäure und des phosphorsauren Natrons von einem verschiedenen Gehalte an basischem Hydratwasser und an Base herrühre, dass Hydrate der Phosphorsäure mit resp. 1, 2 und 3 Atomen basischem Wasser existiren, welche entsprechende Salze mit resp. 1, 2 und 3 Atomen der dem Wasser analog zusammengesetzten Basen bilden können. Wird die durch Verbrennen des Phosphors erhaltene wasserfreie Phos-

phorsäure in Wasser gelöst, so enthält die Lösung das erste Hydrat: HO, PO_5, und dies hat die Fähigkeit, das Eiweiss zu coaguliren; bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so entsteht durch chemische Bindung von Wasser, das Hydrat $3HO, PO_5$, welches die erwähnte Fähigkeit nicht besitzt. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron der Officinen, welches Silbersalze gelb fällt, ist das dem Hydrate $3HO, PO_5$ entsprechende Natronsalz, ist nämlich $2 NaO\ HO, PO_5 + 24$ aq. und giebt mit Silbersalzlösung das entsprechende gelbe Silbersalz: $3 AgO, PO_5$. Durch Glühen des phosphorsauren Natrons wird neben dem Krystallwasser auch das basische Wasser entfernt und es bleibt das dem Hydrate $2HO, PO_5$ entsprechende Salz: $2 NaO, PO_5$, welches in Silberlösung einen weissen Niederschlag von $2 AgO, PO_5$ hervorbringt.

Hiernach unterscheidet Graham: das Phosphorsäureprotohydrat, das Phosphorsäuredeutohydrat und das Phosphorsäureterhydrat oder das einbasische, zweibasische und dreibasische phosphorsaure Wasser und diesem entsprechende einbasische, zweibasische und dreibasische Phosphorsäure-Salze, und meint dabei, dass die Säure in allen diesen Verbindungen dieselbe sei, dass nur der verschiedene Gehalt an Wasser oder Base überhaupt, weil er stets die Entstehung entsprechender Verbindungen durch Substitution veranlasse, die Verschiedenheit der Reactionen bedinge. Bei dieser Ansicht muss die Frage, weshalb die wasserfreie Säure beim Auflösen in Wasser zuerst nur 1 Aeq. Wasser bindet, weshalb das zweite Hydrat, das Deutohydrat, selbst in Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam sich in das dritte Hydrat, das Terhydrat, umwandelt, durch die Neigung oder das Vermögen im bestehenden Verbindungs-Zustande zu verharren, beantwortet werden.

Meistentheils pflegt indess die Fähigkeit der Phosphorsäure, sich bald mit 1, bald mit 2, bald mit 3 Aeq. Wasser oder einer Base, welche 1 Aeq. Sauerstoff enthält, zu verbinden, von drei verschiedenen Zuständen der Phosphorsäure abgeleitet zu werden, und dann unterscheidet man drei isomere oder polymere Modificationen der Phosphorsäure, nämlich $_a$Phosphorsäure: $_aPO_5$, $_b$Phosphorsäure: $_bPO_5$ und $_c$Phosphorsäure: $_cPO_5$.

Die $_a$Phosphorsäure entspricht dem Protohydrate Graham's, sie wird auch Metaphosphorsäure genannt; sie ist eine einbasische Säure, oder, allgemein ausgesprochen, sie sättigt in den normalen oder neutralen Salzen eine Menge Base, deren Sauerstoffgehalt $^1/_5$ von dem ihrigen beträgt, ihre Sättigungscapacität ist $^1/_5$ ihres Sauerstoffgehalts; die allgemeine Formel für ihre Salze ist: $RO, _aPO_5$.

Die $_b$Phosphorsäure entspricht dem Deutohydrat, sie wird auch Paraphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure genannt, sie ist eine zweibasische Säure, ihre Sättigungscapacität ist $^2/_5$ ihres Sauerstoffgehalts; die allgemeine Formel für ihre Salze ist: $2RO, _bPO_5$.

Die $_c$Phosphorsäure entspricht dem Terhydrat, sie heisst auch Phosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure, weil sie die Säure

der gewöhnlichen Phosphorsäure-Salze ist, sie ist eine dreibasische Säure, ihre Sättigungscapacität ist $^3/_5$ ihres Sauerstoffgehalts; die allgemeine Formel für ihre Salze ist: $3RO, {}_{c}PO_5$.

Die Bezeichnung der Salze ergiebt sich hieraus von selbst; man hat ${}_{a}$Phosphorsäure-Salze oder Metaphosphorsäure-Salze (auch einbasische Phosphorsäure-Salze), ferner ${}_{b}$Phosphorsäure-Salze oder Paraphosphorsäure-Salze (auch zweibasische Phosphorsäure-Salze) u. s. w.

Ausser diesen, man kann sagen Hauptmodificationen der Phosphorsäure, — neben denen Fleitmann und Henneberg noch zwei andere glauben annehmen zu müssen, nämlich eine, welche Salze von der Formel: $6RO, 4PO_5$ giebt, und eine, deren Salze der Formel: $6RO, 5PO_5$ entsprechen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, Seite 327) — giebt es nun aber bei der zweibasischen Phosphorsäure, der Paraphosphorsäure, wenigstens zwei Untermodificationen (Submodificationen) und bei der einbasischen Phosphorsäure, der Metaphosphorsäure, nach Fleitman sogar sechs Untermodificationen, so dass z. B. sechs verschiedene Arten von Metaphosphorsäure-Salzen existiren, das ist von Salzen, in denen das relative Verhältniss der Basen: RO zur Säure wie 1 : 1 ist. Von der gewöhnlichen Phosphorsäure, der dreibasischen, sind solche Untermodificationen nicht gekannt.

In dem Folgenden sollen nun die Modificationen der Phosphorsäure näher betrachtet werden und, weil es am zweckmässigsten, der Anfang mit der gewöhnlichen Säure gemacht werden.

Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure, der dreibasischen Phosphorsäure, ${}_{c}$Phosphorsäurehydrat, Phosphorsäureterhydrat, dreibasisches phosphorsaures Wasser nach Graham. Formel: $3HO, {}_{c}PO_5$ oder: $3HO, PO_5$ (Gr.). — Aequivalent: 98 oder 1225. — In 100: Wasser 27,55, ${}_{c}$Phosphorsäure 72,45.

Giebt man zu einer warmen Auflösung des phosphorsauren Natrons der Officinen eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein schwerer, blendend weisser Niederschlag von gewöhnlichem phosphorsaurem Bleioxyd. Man bedarf zur vollständigen Fällung etwas mehr an essigsaurem Bleioxyd, als das Gewicht des phosphorsauren Natrons. Wird dieser Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen, in Wasser gerührt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas, den man in die Flüssigkeit leitet, zerlegt, das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen entfernt und hierauf die Flüssigkeit von dem Schwefelblei abfiltrirt, so ist dieselbe eine Auflösung der gewöhnlichen Phosphorsäure, der ${}_{c}$Phosphorsäure, des Phosphorsäureterhydrats Grahams.

Die charakteristischen Eigenschaften dieser Auflösung sind: — dass sie, neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag giebt — dass in ihr, nach Zusatz eines Magnesiasalzes (am besten Chlorammoniummagnesium) beim Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag entsteht — dass sie nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron beim Verdampfen das gewöhnliche phosphor-

saure Natron liefert, — dass sie stets Salze bildet, welche 3 Aeq. Base auf 1 Aeq. Phosphorsäure enthalten*), — dass sie Eiweiss nicht coagulirt und dass sie weder beim Kochen noch Aufbewahren eine Veränderung erleidet. Die Salze, welche dies Hydrat der $_{c}$Phosphorsäure liefert, sind die längst bekannten gewöhnlichen Phosphorsäure-Salze und man nennt sie deshalb auch geradehin Phosphorsäure-Salze oder gewöhnliche Phosphorsäure-Salze.

Wie das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure oder das Phosphorsäureterhydrat auf angegebenem Wege sich bildet, ist leicht erklärlich. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron der Officinen enthält auf 1 Aeq. Phosphorsäure 2 Aeq. Natron und 25 Aeq. Wasser. Von den 25 Aeq. Wasser fungirt indess 1 Aeq. als Base und wird erst bei anfangender Glühhitze ausgetrieben, die rationelle Formel für das Salz ist also: $2\,NaO\,HO, PO_5 + 24$ aq., nach welcher es 3 Aeq. Base, nämlich 2 Aeq. Natron und 1 Aeq. basisches Wasser enthält. Wird die Lösung dieses Salzes mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, so treten 3 Aeq. Bleioxyd an die Stelle der 3 Aeq. Base des Salzes und man erhält einen Niederschlag von dreibasischem, von $_{c}$phosphorsaurem Bleioxyd: $3\,PbO, PO_5$, während auf der anderen Seite 2 Aeq. essigsaures Natron und 1 Aeq. essigsaures Wasser, das ist Essigsäurehydrat, gebildet werden. Die Bildung des letzteren erklärt auch, weshalb die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit stark sauer reagirt, ohngeachtet die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons eher etwas alkalisch als sauer und die Lösung des essigsauren Bleioxyds neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagirt. Durch folgendes Schema lässt sich der Process veranschaulichen:

1 Aeq. phosphors. Natron { 1 Aeq. Wasser; 2 Aeq. Natron; 1 Aeq. $_{c}$Phosphors.
3 Aeq. essigsaures Bleioxyd { 1 Aeq. Essigsäure; 2 Aeq. Essigsäure; 3 Aeq. Bleioxyd

→ 1 Aeq. Essigsäurehydrat; 2 Aeq. essigsaures Natron } in Lös.
→ 1 Aeq. $_{c}$phosphorsaures Bleioxyd $(3\,PbO, PO_5)$ } Niederg.

oder in Zeichen:

$$2\,NaO\,HO, {}_{c}PO_5 \text{ und } 3\,(PbO, AcO_3\,^{**}) \text{ geben: } 3\,PbO_3, {}_{c}PO_5 \text{ und } 2\,(NaO, AcO_3) \text{ und } HO, AcO_3.$$

Bei der Zerlegung des $_{c}$phosphorsauren Bleioxyds: $3\,PbO, {}_{c}PO_5$ durch Schwefelwasserstoff treten nun, indem 3 Aeq. Schwefelblei entste-

*) Ich will besonders hervorheben, dass, wenn man den Ausdruck dreibasische Säure für die Phosphorsäure braucht, sich dies auf ihre Verbindung mit Wasser oder mit den Basen bezieht, welche in einem Aequivalente 1 Aeq. Sauerstoff enthalten. 1 Aeq. Fe_2O_3 entspricht 3 Aeq. einer solchen Base, weil es eben so viel Sauerstoff enthält, als diese enthalten. Das phosphorsaure Eisenoxyd z. B. ist nach der Formel: Fe_2O_3, PO_5 zusammengesetzt (Rammelsberg).

**) AcO_3 ist Essigsäure.

hen, 3 Aeq. Wasserstoff an die Stelle der 3 Aeq. Blei und es resultirt daher das $_c$phosphorsaure Wasser, oder die gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure:

1 Aeq. $_c$phosphors. Bleioxyd	1 Aeq. $_c$Phosphors.	1 Aeq $_c$Phosphors.	1 Aeq. $_c$Phosphorsäurehydr.
	3 Aeq. Sauerstoff	3 Aeq. Wasser	
	3 Aeq. Blei . . .		
3 Aeq Schwefelwasserstoff.	3 Aeq. Wasserstoff		
	3 Aeq. Schwefel.	3 Aeq. Schwefelblei	

oder in Zeichen:

$$3\ PbO, {}_cPO_5 \text{ und } 3\ HS \text{ geben: } 3\ HO, {}_cPO_5 \text{ und } 3\ PbS.$$

Die Auflösung der Phosphorsäure, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phosphor resultirt, enthält gewöhnliche Phosphorsäure, so lange dieselbe nicht so weit eingedampft wird, dass ihr Wassergehalt unter 3 Aequivalent herabsinkt, eben so scheidet Schwefelsäure aus den Knochen gewöhnliche Phosphorsäure, weil sich in den Knochen das Kalksalz dieser Säure findet, nämlich: $3\ CaO, PO_5$.

Aus einer concentrirten Lösung der $_c$Phosphorsäure kann das Hydrat: $3\ HO, {}_cPO_5$ bei längerem Aufbewahren in durchsichtigen, harten, kandisartigen Krystallen anschiessen (Peligot, Journ. f. pract. Chem. Bd. 26, S. 169).

Die Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure enthalten, wie erwähnt, auf 1 Aeq. Säure stets 3 Aeq. einer Base, deren Sauerstoffgehalt im Aequivalente 1 Aeq. beträgt, also 3 Aeq. einer Base von der allgemeinen Formel: RO oder eine entsprechende Menge einer andern Base, z. B. 1 Aeq. einer Base R_2O_3. Von diesen drei Aequivalenten Base ist entweder kein einziges basisches Wasser oder es sind resp. 1 oder 2 Aeq. davon basisches Wasser.

Wird z. B. 1 Aeq. der gewöhnlichen Phosphorsäure, des Terhydrats, Gr., im aufgelösten Zustande mit 1 Aeq. Natron vermischt, so wird nur 1 Aeq. Wasser verdrängt, zwei bleiben zurück, es entsteht ein $_c$Phosphorsäure-Salz, welches 1 Aeq. Natron und 2 Aeq. basisches Wasser enthält. Giebt man zu diesem Salze ein zweites Aequivalent Natron, so wird ein zweites Aequivalent basisches Wasser ausgeschieden, es entsteht ein Salz, welches 2 Aeq. Natron und 1 Aeq. Wasser als Basen enthält. Dies ist das gewöhnliche phosphorsaure Natron. Wird endlich zu diesem Salze ein drittes Aequivalent Natron gegeben, so wird auch das letzte Aequivalent Wasser deplacirt, es entsteht $_c$Phosphorsäure-Salz, in welchem alle drei Aequivalente Base Natron sind. Dies Salz kann nun kein Natron mehr aufnehmen.

Dieselben Salze kann man mittelst der gewöhnlichen Phosphorsäure auf andere Weise erhalten. Diese Säure zerlegt das Chlornatrium, aber nur bis zu einem bestimmten Punkte, sie macht nämlich ein Aequivalent Chlorwasserstoff frei, um ein Aequivalent Natron aufzunehmen und wird so zu $2\ HO\ NaO, {}_cPO_5$. Bringt man sie zu kohlensaurem oder essigsaurem Natron, so nimmt sie zwei Aequivalente Natron auf, indem sie zwei-

mal so viel von der schwächern Kohlensäure oder Essigsäure verdrängt und wird dadurch zu HO 2 NaO, $_c$PO$_5$. Giebt man sie endlich zu Natronhydrat (Aetznatron), so nimmt sie drei Aequivalente Natron auf und wird zu 3 NaO, $_c$PO$_5$.

Die Salze, in denen kein Wasser als Base vorhanden ist, wie z. B. das eben angeführte Natronsalz: 3 NaO, PO$_5$, wurden früher basische Phosphorsäure-Salze genannt und führen auch wohl jetzt noch diesen Namen; die auflöslichen derselben, z. B. die Alkalisalze, sind stark alkalisch, ja fast ätzend.

Die Salze, welche 1 Aeq. Wasser als Base enthalten, so z. B. das gewöhnliche phosphorsaure Natron der Officinen, wurden als die neutralen Salze betrachtet, und werden auch jetzt wohl noch so genannt; die auflöslichen derselben, die Alkalisalze, reagiren schwach alkalisch.

Die Salze endlich, von deren 3 Aeq. Base, 2 Aeq. Wasser sind, hiessen und heissen wohl noch saure Phosphorsäure-Salze, weil die auflöslichen derselben sauer reagiren (siehe unten).

Bezeichnet man mit MO ein Metalloxyd oder überhaupt eine Base von der Formel RO, das Wasser ausgenommen, so lässt sich die Zusammensetzung der drei Classen der gewöhnlichen Phosphorsäure-Salze auf folgende Weise veranschaulichen:

Sogen. bas. Salze.	Sogen. neutrale Salze	Sogen. saure Salze.
$\left.\begin{matrix}MO\\MO\\MO\end{matrix}\right\}, {}_cPO_5$	$\left.\begin{matrix}MO\\MO\\HO\end{matrix}\right\}, {}_cPO_5.$	$\left.\begin{matrix}MO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}, {}_cPO_5.$

Kaum brauchte wohl gesagt zu werden, dass zu Folge der Ansicht, dass die $_c$Phosphorsäure eine dreibasische Säure ist, als diese Salze normale oder neutrale sind, da es ganz gleichgültig, ob die Base ein Metalloxyd oder Wasser, aber für die Unterscheidung derselben ist die übliche Benennung recht gut.

Von den sogenannten basischen und neutralen Salzen der $_c$Phosphorsäure sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, es entstehen daher, wenn man eine Auflösung der Alkalisalze zu Auflösungen der Salze der alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde giebt, Niederschläge, nämlich die unlöslichen $_c$Phosphorsäure-Salze dieser Basen. Dabei ist bemerkenswerth, dass, wenn auch die Lösung des Alkalisalzes das sogenannte neutrale Salz enthielt, das Salz mit 2 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. basischem Wasser, die Niederschläge doch meistens sogenannte basische Salze sind, Salze mit 3 Aeq. Metalloxyd als Base, so dass also meistens auch das basische Wasser gegen Metalloxyd ausgetauscht ist. Die oben Seite 529, erläuterte Zersetzung des phosphorsauren Natrons der Officinen durch essigsaures Bleioxyd ist ein Beispiel eines solchen Falles. In allen diesen Fällen ist die Zersetzung von der a. a. O. besprochenen Erscheinung begleitet, welche sich nicht zeigt, wenn andere neutrale Salze sich

gegenseitig zersetzen, ist nämlich die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht neutral, sondern stark sauer, weil Säurehydrat bei der Zersetzung gebildet wird. Giesst man, um noch ein Beispiel zu geben, völlig neutrale Lösungen von phosphorsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd zusammen, so entsteht der für die $_cPhosphorsäure$ charakteristische Niederschlag von $_c$phosphorsaurem Silberoxyd: $3 AgO, {}_cPO_5$ und die darüber stehende Flüssigkeit ist stark sauer von Salpetersäurehydrat:

$$2 NaO\, HO, {}_cPO_5 \text{ und } 3(AgO, NO_5) \text{ geben:}$$
$$3 AgO, {}_cPO_5 \text{ und } 2(NaO, NO_5) \text{ und } HO, NO_5.$$

Berzelius hält dafür, dass die Sättigungscapacität der gewöhnlichen Phosphorsäure nur $^2/_5$ ihres Sauerstoffgehalts betrage, dass also ihre normalen oder neutralen Salze auf 1 Aeq. der Säure nur 2 Aeq. einer Base (mit 1 Aeq. Sauerstoff im Aequivalente) sättigen, dass sie also eine zweibasische, nicht eine dreibasische Säure sei. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron ist nach ihm: $2 NaO, {}_cPO_5$, ist das neutrale Salz, er meint nicht, dass das eine Aequivalent Wasser, welches so fest gebunden darin vorkommt, basisches Wasser sei, und führt an, dass z. B. auch das schwefelsaure Zinkoxyd, ein Aeq. Wasser hartnäckiger zurückhalte, als die übrigen sechs, welche noch darin vorkommen. Dem Einwande, welcher hier gemacht werden kann, dass dies eine Aequivalent Wasser des letztern Salzes, des Zinksalzes, bei wechselseitigen Zersetzungen sich niemals gegen eine andere Base austauscht, während z. B. bei der wechselseitigen Zersetzung des erwähnten phosphorsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silbersalz als Niederschlag sich bildet, in welchem auf 1 Aeq. Phosphorsäure 3 Aeq. Silberoxyd enthalten sind, begegnet er durch die Annahme, es entstehe bei dieser Zersetzung allerdings zuerst das Silbersalz: $2 AgO, {}_cPO_5$, also das dem phosphorsauren Natron: $2 NaO, {}_cPO_5$ proportionale neutrale Salz, dies werde aber sogleich durch das Wasser in Säurehydrat und in basisches Salz: $3 AgO, {}_cPO_5$ zerlegt, wie ja solche Zerlegungen der Metallsalze durch Wasser oft stattfänden. Da aber das gewöhnliche phosphorsaure Natron nicht allein mit Silbersalzen, sondern auch mit Bleisalzen, mit Kalksalzen, mit Eisenoxydsalzen Niederschläge giebt, welche resp. $3 PbO, {}_cPO_5$, $3 CaO, {}_cPO_5$, $Fe_2O_3, {}_cPO_5$ sind, in denen also der Sauerstoff der Base zum Sauerstoff der Säure in dem Verhältnisse von 3 : 5 steht, so erscheint es doch wohl etwas gezwungen, in allen diesen Fällen eine Zerlegung in Säurehydrat und basisches Salz anzunehmen. Es dürfte daher einfacher sein, die gewöhnliche Phosphorsäure für eine dreibasische Säure gelten zu lassen und in den Salzen, welche nur 2 oder gar 1 Aeq. Metalloxyd als Base enthalten, resp. 1 Aeq. oder 2 Aeq. Wasser als Base zu nehmen, weil sich dies Wasser in der That ganz gewöhnlich gegen Metalloxyde austauschen lässt.

Berzelius' Annahme, dass die gewöhnliche Phosphorsäure eine zweibasische Säure sei, begründet die oben erwähnte Bezeichnung der Phosphorsäure-Salze mit resp. 3 Aeq. oder 2 Aeq. oder 1 Aeq. Metalloxyd, als basische, neutrale und saure. Ist nämlich das gewöhnliche

phosphorsaure Natron wirklich 2 NaO, $_{c}PO_5$, so muss das Salz: 3 NaO, $_{c}PO_5$ ein basisches sein und halbbasisches phosphorsaures Natron genannt werden, und das Salz NaO, $_{c}PO_5$ muss ein saures sein und den Namen zweifach phosphorsaures Natron erhalten.

Gmelin spricht bestimmt aus, dass die gewöhnliche, die $_{c}$Phosphorsäure, 3 Aeq. Base verlange, nennt aber demohngeachtet die Salze, welche 1 Aeq. Metalloxyd enthalten, die einfachsauren, die mit 2 Aeq. Metalloxyd die halbsauren, die mit 3 Aeq. Metalloxyd die drittelsauren. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron ist nach ihm halbphosphorsaures Natron, das nach der Formel: 3 CaO, PO_5 zusammengesetzte Kalksalz drittelphosphorsaurer Kalk. — Der Anfänger wird Mühe haben, sich in diese verschiedenen Benennungsweisen hineinzufinden. Ueber die von Fleitmann und Henneberg für die gewöhnlichen Phosphorsäure-Salze vorgeschlagene Formel: 6 RO, $2PO_5$ muss ich auf die Abhandlung in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, Seite 319 u. f. verweisen.

Paraphosphorsäurehydrat. Pyrophosphorsäurehydrat, $_{b}$Phosphorsäurehydrat, Hydrat der zweibasischen Phosphorsäure; Phosphorsäuredeutohydrat, zweibasisches phosphorsaures Wasser nach Graham. — Formel: 2 HO, $_{b}PO_5$ oder 2 HO, PO_5 nach Graham. — Aequivalent: 89 oder 1112,5. — In 100: Wasser 20,22, $_{b}$Phosphorsäure 79,78.

Wie schon oben, Seite 526, angeführt wurde, entdeckte Clark zuerst, dass das gewöhnliche phosphorsaure Natron beim Rothglühen ganz verändert werde, dass es nämlich dann beim Wiederauflösen in Wasser Krystalle eines neuen Salzes liefere, welches er pyrophosphorsaures Natron nannte, wegen seiner Entstehung durch Einwirkung von Feuer (το πυρ, das Feuer). Diese Veränderung ist nun entweder nur darin begründet, dass das gewöhnliche phosphorsaure Natron: HO, 2 Na, PO_5 beim Glühen das Aequivalent basisches Wasser verliert und so zu dem zweibasischen phosphorsauren Natron: 2 NaO, PO_5 wird (Graham) oder darin, dass beim Erhitzen, aus der gewöhnlichen Phosphorsäure, der $_{c}$Phosphorsäure, die isomere Modification, $_{b}$Phosphorsäure, sich bildet, welche nur 2 Aeq. Base sättigt*). Wenn man nun eine Auflösung des geglühten Salzes, das nicht vorher in Krystalle gebracht zu werden braucht, mit essigsaurem Bleioxyd fällt, so erhält man einen Niederschlag von $_{b}$phosphorsaurem Bleioxyd, indem die 2 Aeq. Natron gegen Bleioxyd ausgetauscht werden:

$$2\,NaO,\ _{b}PO_5 \text{ und } 2\,(PbO, AcO_3) \text{ geben } 2\,PbO,\ _{b}PO_5 \text{ und } 2\,(NaO, AcO_3),$$

und wenn man diesen Niederschlag, wie früher, (Seite 529), angegeben,

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass es unmöglich ist, aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron das eine Aequivalent basisches Wasser auszutreiben, ohne das Salz in Paraphosphorsäure-Salz umzuwandeln. Könnte es geschehen, so würde dies entscheidend gegen die Ansicht von Graham und für die Ansicht von der Isomerie der Phosphorsäure sprechen (H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 76, Seite 14).

nach dem Auswaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so bekommt man eine Flüssigkeit, welche die $_bPhosphorsäure$, das Phosphorsäuredeutohydrat Graham's enthält.

$$2PbO, {}_bPO_5 \text{ und } 2HS \text{ geben } 2HO, {}_bPO_5 \text{ und } PbS.$$

Man darf diese Lösung nicht erwärmen, um das überschüssige Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, sondern man muss sie, damit dies entweiche, 24 Stunden in einer flachen Schale stehen lassen.

Die charakteristischen Eigenschaften dieser Lösung der Paraphosphorsäure sind: — dass sie, besonders nachdem sie neutralisirt worden, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag giebt — dass in ihr durch Chlorammoniummagnesium und überschüssige Ammoniakflüssigkeit kein Niederschlag oder doch ein in vielem Wasser löslicher Niederschlag entsteht — dass sie, wie die Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure, Eiweisslösung nicht fällt — und dass sie, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, Clarke's pyrophosphorsaures Natron liefert. Peligot fand in einer concentrirten Auflösung von Phosphorsäure, durch Zerfliessen von glasiger Phosphorsäure entstanden, eine verwirrte undurchsichtige Krystallisation von Paraphosphorsäurehydrat: $2HO, PO_5$ (Journal für prakt. Chemie, Bd. 21, S. 169).

Im verdünnten Zustande kann die Lösung der Paraphosphorsäure Monate hindurch aufbewahrt werden, ohne dass sie eine Veränderung erleidet; setzt man dieselbe aber eine Zeit lang einer höheren Temperatur aus, so verwandelt sie sich vollständig in eine Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure, so entsteht, nach Graham, durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasser, aus dem Deutohydrat das Terhydrat. Diese Umänderung ist durch salpetersaures Silberoxyd leicht nachweisbar, welches, nach derselben, den gelben Niederschlag der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure in der neutralisirten Flüssigkeit hervorbringt. Weit rascher erfolgt die Umwandlung der Paraphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure, wenn man die Lösung mit starker Säure erhitzt, z. B. mit Salpetersäure oder Schwefelsäure. Auch in den Salzen wird durch diese Säure die Umwandlung der Paraphosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure veranlasst, während die Lösung des paraphosphorsauren Natrons, für sich selbst bei Siedhitze unverändert bleibt.

Alle Salze der Paraphosphorsäure enthalten 2 Aeq. Base auf 1 Aeq. Säure. Giebt man z. B. zu der Lösung der Säure mehr als 2 Aeq. Natron, so bleibt der Ueberchuss des Alkalis ausser Verbindung. Erhitzt man aber die Säure mit 3 Aeq. Natron oder das Natronsalz mit noch 1 Aeq. Natron bis zum anfangenden Glühen, so entsteht ein Salz der gewöhnlichen Phosphorsäure. Auf diese Weise und namentlich auch durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien im Ueberschuss, lässt sich die Paraphosphorsäure in ihren Salzen in gewöhnliche Phosphorsäure überführen (siehe unten).

In den Paraphosphorsäure-Salzen sind entweder beide Aequivalente

Base Metalloxyd oder aber ein Aequivalent Base ist Metalloxyd, das andere ist basisches Wasser. Jenes sind die sogenannten neutralen, dieses die sogenannten sauren Salze, von denen indess bis jetzt nur die der Alkalien gekannt sind. Nur die Alkalisalze sind löslich in Wasser, daher entstehen beim Vermischen der Lösung der Alkalisalze, z. B. des Natronsalzes, mit den Lösungen der Salze der alkalischen Erden, Erden und sogenannten schweren Metalloxyde, Niederschläge von Paraphosphorsäure-Salzen dieser Basen. Dieselben lösen sich häufig in einem Ueberchusse des paraphosphorsauren Natrons wieder auf, so wie überhaupt die Säure grosse Neigung hat, Doppelsalze zu bilden (H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 76, S. 13 u. f.; Schwarzenberg, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, S. 133; Persoz ebendaselbst, S. 163). Da das neutrale paraphosphorsaure Natron (Clarke's Salz) kein basisches Wasser enthält, so wird bei der Wechselzersetzung desselben mit einem anderen Salze z. B. mit essigsaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Silberoxyd die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht sauer (S. 529 und 532):

$$2\,NaO, {}_bPO_5 \text{ und } 2(AgO, NO_5) \text{ geben: } 2\,AgO, {}_bPO_5 \text{ und } 2(NaO, NO_5).$$

Ausser der im vorstehenden besprochenen Paraphosphorsäure, für welche oder für deren Salze das geglühte phosphorsaure Natron der Officinen, Clarke's Salz, den Ausgangspunkt bildet, giebt es, wie schon oben Seite 528 angedeutet, noch eine andere Modification, eine Submodification dieser Säure. Erhitzt man nämlich salpetersaures Kupferoxyd mit einem Ueberschusse von gewöhnlicher Phosphorsäure, aber nicht bei so starker Hitze, dass metaphosphorsaures Kupferoxyd (in Maddrell's Modification, siehe unten) entstehen kann, so entsteht ein unlösliches Kupferoxydsalz, das dem unlöslichen metaphosphorsauren Kupferoxyd ähnlich ist, das aber, durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, eine Säurelösung liefert, welche sich wie die oben beschriebene Lösung der Paraphosphorsäure verhält (H. Rose a. a. O., Seite 13).

Metaphosphorsäurehydrat, Hydrat der einbasischen Phosphorsäure, ${}_aPhosphorsäurehydrat$; Phosphorsäureprotohydrat, einbasisches phosphorsaures Wasser, nach Graham. — Formel: $HO, {}_aPO_5$ oder HO, PO_5. — Aequivalent: 80 oder 1000. — In 100: Wasser 11,25, ${}_a$Phosphorsäure 88,75.

Die Metaphosphorsäure ist in neuerer Zeit oft Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen gewesen, welche höchst bemerkenswerthe Resultate ergeben haben (Maddrell, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, Seite 53; Fleitmann und Henneberg ebendaselbst, Bd. 65, S. 304; H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 76, S. 1; Fleitmann ebendaselbst, Bd. 78, S. 233 und 338). Die ältere Untersuchung von Graham über dieselbe findet sich in Pogg. Annalen, Bd. 32, S. 26.

Wenn man 6 bis 7 Thle. gewöhnliches phosphorsaures Natron und 1 Thl. Salmiak in 2 Thln. kochendem Wasser löst und die Lösung erkalten lässt, so krystallisirt ein Salz aus, welches früher *Sal microcosmicum*

genannt wurde, jetzt gewöhnlich unter dem Namen Phosphorsalz geht, und welches durch Umkrystallisiren, unter Zufügung von etwas Ammoniakflüssigkeit, leicht völlig rein erhalten werden kann. Das Salz ist ein Salz der gewöhnlichen, der dreibasischen Phosphorsäure, worin sich 1 Aeq. Natron, 1 Aeq. Ammoniumoxyd und 1 Aeq. Wasser als Basen befinden, welches nämlich nach der Formel: NaO AmO HO, $_cPO_5$ + 8 aq. zusammengesetzt ist.

Wird das Salz erhitzt, so gehen ausser dem Krystallwasser auch das basische Wasser und das Ammoniumoxyd weg, — das letztere zerlegt in Ammoniak und Wasser ($H_4NO = H_3N$ und HO) — und es bleibt ein Salz von der Formel: NaO, PO_5 zurück. Dies ist das metaphosphorsaure Natron. Je nach der Temperatur, bei welcher diese Zersetzung bewerkstelligt wird, tritt aber hierbei das metaphosphorsaure Natron in drei verschiedenen Modificationen auf, entsprechend drei verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure. Zuerst entsteht, bei Einwirkung der Wärme auf das Phosphorsalz, unter Entweichen von Ammoniak und Wasser, eine trockene, weisse Salzmasse von stark saurer Reaction, die sich in Wasser vollkommen löst (saures paraphosphorsaures Natron); mit steigender Temperatur verschwindet aber der Wassergehalt und damit zugleich die Reaction auf Pflanzenfarben völlig. In diesem Zustande mit Wasser übergossen, theilt sich die Masse in einen in Wasser löslichen, aus der Lösung krystallisirenden, und einen unlöslichen Theil. Lässt man nun Glühhitze auf die Masse einwirken, so schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei raschem Erkalten zu einem durchsichtigen farblosen Glase erstarrt, das Lakmus höchst schwach röthet und an der Luft zerfliesst. Hiernach unterscheidet man die glasige, die unlösliche und die krystallisirbare Modification des metaphosphorsauren Natrons (Graham, Fleitmann und Henneberg a. a. O.) Bei dem Erhitzen des sogenannten sauren phosphorsauren Natrons, des Salzes: NaO 2HO, $_cPO_5$ + 2 aq., werden dieselben Producte erhalten, aber da sich dies Salz weniger leicht darstellen lässt, eignet es sich weniger gut zu deren Darstellung als das Phosphorsalz, das phosphorsaure Natron-Ammoniak.

Das glasige metaphosphorsaure Natron hat zuerst Graham näher kennen gelehrt, es wird deshalb gewöhnlich Graham's metaphosphorsaures Natron genannt; das Verhalten desselben, so wie das der darin enthaltenen Säure ist in neuerer Zeit von H. Rose gründlich studirt worden (Pogg. Annalen, Bd. 76, S. 2 u. f.). Die Lösung des Salzes giebt mit den Lösungen der alkalischen Erden, Erden und Metalloxyde Fällungen, die gewöhnlich im Ueberschusse des Natronsalzes löslich sind und die merkwürdige Eigenschaft besitzen, beim Schütteln, resp. beim Erhitzen, harzartig zu werden oder zu einer schweren, ölartigen oder terpentinartigen Masse zusammenzufliessen. Der durch salpetersaures Silberoxyd hervorgebrachte Niederschlag ist weiss, dick

voluminös, eben so der durch essigsaures Bleioxyd entstandene. Alle diese Niederschläge enthalten, wie das Natronsalz, auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. Säure, entsprechen also der Formel: RO, $_{a}PO_5$.

Aus dem Bleisalze und Silbersalze kann die Säure durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden werden. Sie erzeugt in einer Auflösung von Eiweiss einen starken weissen Niederschlag, wodurch sie sich sowohl von der gewöhnlichen Phosphorsäure als auch von der Paraphosphorsäure unterscheidet. Wird eine Auflösung von Eiweiss mit einer Auflösung des Natronsalzes vermischt und hierauf Essigsäure zugefügt, so entsteht derselbe Niederschlag. In einer Auflösung von Chlorbarium bringt die Säurelösung zuerst keinen Niederschlag hervor, nach längerer Zeit erfolgt eine flockige Trübung. Die Säure ändert sich in der Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Kochen schneller in gewöhnliche Phosphorsäure um, und es scheint nicht, dass sich zuerst Paraphosphorsäure bildet. Auch die unlöslichen Salze werden unter Wasser allmälig zersetzt, so dass es z. B. schwierig ist, das Silbersalz genau von der Formel: AgO, $_{a}PO_5$ zu erhalten (H. Rose a. a. O., Seite 6). Der metaphosphorsaure Baryt löst sich beim Kochen allmälig auf und wird zu gewöhnlichem Phosphorsäure-Salze, zu sogenanntem sauren Salze: BaO, 2HO, $_{c}PO_5$. Alle Mittel, welche den Uebergang der Paraphosphorsäure und deren Salze in gewöhnliche Phosphorsäure und gewöhnliche Phosphorsäure-Salze befördern, befördern auch die Umwandlung der Metaphosphorsäure und deren Salze.

Wird die Lösung des Natronsalzes verdampft, so resultirt ein wasserhaltiges metaphosphorsaures Natron, welches bei 100° C. getrocknet 1 Aeq. Wasser zurückhält. Dies erleidet bei einer gewissen Temperatur eine Veränderung seiner Constitution, ohne dass sich zugleich seine Zusammensetzung ändert, wie es bei organischen Verbindungen öfters vorkommt, wofür man aber selten eine so befriedigende Erklärung geben kann. Erhitzt man es nämlich bis auf 150° C., so verwandelt es sich in paraphosphorsaures Natron, natürlich ohne Gewichtsverlust, indem das Krystallwasser oder Constitutionswasser zu basischem Wasser wird.

Die Formel des Salzes in beiden Zuständen zeigt dem Auge die stattfindende Veränderung:

Wasserhaltiges metaphosphorsaures Natron: NaO, $_{a}PO_5 + HO$
Saures paraphosphorsaures Natron . . . . NaO HO, $_{b}PO_5$.

Die lösliche krystallisirbare Modification des metaphosphorsauren Natrons und die entsprechenden Salze der Säure dieser Modification sind vorzüglich von Fleitmann und Henneberg untersucht worden (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, S. 306). H. Rose hat das Verhalten des Natronsalzes und der Säure gegen Reagentien erforscht (Pogg. Annalen, Bd. 76, Seite 8). Um bei der Darstellung des Natronsalzes die Einmengung der unlöslichen Modification möglichst zu verhüten (siehe oben), ist ein gleichförmiges und langsames Erhitzen des phosphor-

sauren Natron-Ammoniaks erforderlich. Die Darstellung gelingt am besten, wenn man die erhitzte Masse, während sie noch stark sauer reagirt, vom Feuer nimmt, pulverisirt und dann unter fleissigem Umrühren weiter erhitzt, unter Verhütung, dass ein Zusammenbacken derselben stattfindet. Man unterbricht die Operation, wenn die Salzmasse noch eben sauer reagirt, zieht die erkaltete Masse mit kaltem Wasser aus und lässt die Lösung verdunsten. Die schönsten Krystalle werden erhalten, wenn man die Lösung in flachen Gefässen bei etwa 30° C. an der Luft verdampfen lässt; sie enthalten 4 Aeq. Krystallwasser, das Salz ist also: $NaO, {}_aPO_5 + 4$ aq. Wasser löst das Salz leicht, Weingeist nicht, so dass es auch mittelst Weingeist aus einer wässerigen Lösung schön krystallisirt erhalten werden kann.

Fleitmann und Henneberg haben noch einen anderen Weg zur Darstellung dieser Modification des Natronsalzes aufgefunden. Wenn man nämlich das geschmolzene metaphosphorsaure Natron, (Graham's Salz) langsam erkalten lässt, so verwandelt es sich in die krystallisirbare Modification. Man erreicht die Umwandlung sehr leicht und einfach, indem man grosse Quantitäten des ersteren Salzes in einem Platintiegel, den man mit einem oder mehreren hessischen Tiegeln umgiebt, in einem Kohlenfeuer zum Schmelzen erhitzt und dann im Ofen ruhig erkalten lässt. Es resultirt eine schön krystallinische Salzmasse. Wird diese mit nicht zu viel warmem Wasser behandelt, so resultirt eine Lösung, welche aus zwei Schichten besteht, deren grössere das krystallisirbare Salz, die bei weitem geringere wahrscheinlich das noch unveränderte glasige Salz enthält.

Die Modification der Metaphosphorsäure, welche in diesem krystallisirten metaphosphorsauren Natron enthalten ist, giebt selbst mit den alkalischen Erden und Metalloxyden lösliche und krystallisirbare Salze. Es entstehen daher keine Fällungen, wenn die Lösung des Natronsalzes zu den Lösungen von Erdsalzen und Metallsalzen gegeben wird, mit Ausnahme der Lösung von essigsaurem Bleioxyd, in welcher ein Niederschlag hervorgebracht wird (Pogg. Annalen, Bd. 76, S. 3; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, S. 313). Vermischt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einer entsprechenden Menge salpetersaurem Silberoxyd, so krystallisiren, beim ruhigen Stehen, schöne durchsichtige Krystalle des Silbersalzes und auf gleiche Weise lassen sich auch das Bleisalz und Barytsalz krystallisirt erhalten. Das krystallisirte Silbersalz enthält auf 3 Aeq. wasserfreies Salz 2 Aeq. Wasser, das Barytsalz auf dieselbe Menge wasserfreies Salz 4 Aeq. Wasser. Das Natronsalz hat eine grosse Neigung Doppelsalze zu bilden; in allen denen, welche Fleitmann und Henneberg untersuchten, kamen auf 1 Aeq. Natron 2 Aeq. der anderen Base.

Aus dem Silbersalze und Bleisalze kann die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die Lösung giebt mit Eiweiss sogleich eine starke Fällung, wie auch die des Natronsalzes nach Zusatz von Es-

sigsäure. Mit kohlensaurem Natron neutralisirt, liefert sie das ursprüngliche Natronsalz wieder und durch salpetersaures Silberoxyd lässt sich daraus, nachdem sie mit Ammoniak neutralisirt wurde, das krystallisirte Silbersalz erhalten. Beim Verdampfen geht sie rasch in eine Lösung von gewöhnlicher Phosphorsäure über.

In allen Salzen dieser Modification der Metaphosphorsäure kommt auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. PO_5, was sie eben als Metaphosphorsäure-Salze charakterisirt, aber der Wassergehalt des Silbersalzes und des Barytsalzes, so wie die Zusammensetzung der Doppelsalze, sprechen nicht sehr dafür, dass das Aeq. der Säure durch die Formel PO_5 ausgedrückt werde, dass sie eine einbasische Säure sei. Das krystallisirte Silbersalz ist, wie erwähnt, nach der Formel: $3AgO, 3PO_5 + 2HO$ zusammengesetzt; wäre die Säure eine einbasische, so müsste dieselbe $3(AgO, PO_5) + 2HO$ geschrieben werden, da die Formel: $AgO, PO_5 + \frac{2}{3} HO$ unstatthaft ist. Fleitmann und Henneberg meinen daher, dass das Aequivalent der Säure durch den Atomencomplex: $3PO_5$, das ist P_3O_{15} gebildet werde, wonach die Säure eine dreibasische wird. Das Silbersalz erhält dann die Formel:

$$3AgO, 3PO_5 + 2HO \text{ oder } 3AgO, P_3O_{15} + 2HO,$$

das Hydrat der Säure ist:

$$3HO, 3PO_5 \text{ oder } 3HO, P_3O_{15}.$$

Sie lassen es dahin gestellt, ob die Formel: P_3O_{15} unmittelbar die Zusammensetzung der Säure ausdrücke, oder ob die Säure eine gepaarte Säure sei, als Hydrat nämlich: gewöhnliches Phosphorsäurehydrat mit 2 Aeq. wasserfreier Phosphorsäure als Paarling: $3HO, PO_5 {}^\frown 2PO_5$, wie es schon Berzelius für die Metaphosphorsäure als möglich angenommen hat (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 65, Seite 317). In Rücksicht darauf, dass nach dieser Ansicht von der Constitution dieser Modification der Metaphosphorsäure die Säure in den neutralen Salzen 3 Aeq. Base enthält, hat Fleitmann für dieselbe den Namen Trimetaphosphorsäure vorgeschlagen (Pogg. Annalen, Bd. 78, Seite 239), indem er die Constitution der verschiedenen Submodificationen der Metaphosphorsäure überhaupt durch Polymerie erklärt, wie bald weiter besprochen werden wird.

Die unlösliche Modification des metaphosphorsauren Natrons, welche aus dem phosphorsauren Natron-Ammoniak neben der löslichen Modification entsteht (siehe oben S. 536), ist in Wasser beinahe vollkommen unlöslich, aber in verdünnten und concentrirten Säuren löslich. Die Lösung in Essigsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag. Es enthält auf 1 Aeq. Natron 1 Aeq. Metaphosphorsäure, und ist wasserfrei.

Maddrell beobachtete zuerst, dass ähnliche unlösliche Salze sich bilden, wenn die verschiedenen Basen oder deren Salze mit flüchtiger Säure,

mit gewöhnlicher Phosphorsäure eingedampft und auf 316° C. erhitzt werden. Die Salze pflegen deshalb gewöhnlich Maddrell'sche Metaphosphorsäure-Salze genannt zu werden. Die Ausscheidung derselben beginnt bei der Temperatur, wo die gewöhnliche Phosphorsäure in die Metaphosphorsäure übergeht. Löst man z. B. kohlensaure Magnesia in überschüssiger Phosphorsäure, dampft nun die Lösung ein und erhält sie einige Zeit bei 316° C., so scheidet sich unlösliche metaphosphorsaure Magnesia aus. Die Reinigung der Phosphorsäure aus Knochen von der darin enthaltenen Magnesia gründet sich auf diese Ausscheidung (S. 523). Auf gleiche Weise entstehen Nickeloxydul-, Kobaltoxydul-, Kupferoxyd-Salze etc. dieser Modification der Metaphosphorsäure, wenn man die Schwefelsäure-Salze oder Salpetersäure-Salze dieser Basen zu Phosphorsäurelösung giebt, eindampft und bis zu dem angegebenen Punkt erhitzt. Selbst die Alkalisalze lassen sich so darstellen. Schmilzt man z. B. 2 Thle. salpetersaures Natron und 1 Thl. Phosphorsäure von Syrupsconsistenz bei starker Hitze zusammen und digerirt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt das Natronsalz der Säure zurück. Die Alkalisalze werden, wie schon erwähnt, von verdünnten Säuren aufgelöst, andere Salze werden nur von concentrirten Säuren zersetzt, noch andere, z. B. das Thonerdesalz, widerstehen selbst starken Säuren (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, S. 53 u. f.).

Als Fleitmann aus dem Maddrell'schen Kupferoxydsalze die Säure durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden versuchte, zeigte sich, dass dasselbe davon nicht im mindesten afficirt wurde, indem tagelanges Behandeln mit Schwefelwasserstoff keine Schwärzung des Salzes hervorbrachte. Durch Digestion mit einer Auflösung von Schwefelnatrium erfolgte aber, jedoch schwierig, Zersetzung des Salzes und es ergab sich dabei das bemerkenswerthe Resultat, dass das durch Wechselzersetzung entstandene Natronsalz löslich und krystallisirbar war, also nicht identisch mit dem unlöslichen metaphosphorsauren Natron Graham's und Maddrell's (Pogg. Annalen, Bd. 78, S. 241). Hiernach ist also entweder in dem unlöslichen Maddrell'schen Kupferoxydsalze eine andere Modification der Metaphosphorsäure enthalten, als in dem unlöslichen Natronsalze, oder es findet bei der Zersetzung jenes Salzes durch Schwefelnatrium eine Umwandlung der Säure Statt. Das Natronsalz war nach der Formel: $NaO, PO_5 + 2HO$ zusammengesetzt, zeigt sich also schon durch seine Zusammensetzung verschieden von dem trimetaphosphorsauren Natron Fleitmann's und Henneberg's.

Weit leichter als das Natronsalz ist das Ammoniaksalz durch Wechselzersetzung des Maddrell'schen Kupfersalzes mit Schwefelammonium, besonders bei Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit — in welcher sich das Kupfersalz leicht löst — darzustellen. Es krystallisirt in grossen Krystallen, welche wasserfrei sind und auf 1 Aeq. Ammoniumoxyd 1 Aeq. Säure enthalten. Dasselbe erleidet bei 200 bis 250° C. eine höchst be-

dification der Metaphosphorsäure, welche in dem unlöslichen metaphosphorsauren Natron enthalten ist.

Durch Wechselzersetzung des Natronsalzes und Ammoniaksalzes mit anderen Salzen wurde von Fleitmann eine grosse Reihe von Salzen erhalten, welche sämmtlich krystallisirt oder krystallinisch auftreten. Das auf diese Weise mittelst Kupferchlorids oder mittelst schwefelsauren Kupferoxyds nach Zusatz von etwas Weingeist dargestellte Kupferoxydsalz ist ein wasserhaltiges Salz und verliert das Wasser nicht bei 100° C.; es ist in Wasser unlöslich, gleicht hierin also dem Maddrell'schen wasserfreien Salze. Enthält es dieselbe Modification der Säure wie dies?

Fleitmann glaubt, dass die Säure in diesen Metaphosphorsäure-Salzen eine zweibasische Säure sei und nennt sie Dimetaphosphorsäure.

Das Ammoniaksalz ist hiernach:

$$2\,AmO,\ 2\,PO_5 \text{ oder } 2\,AmO,\ P_2O_{10} \text{ oder } 2\,AmO,\ PO_5{}^\frown PO_5.$$

Das Silbersalz und Bleioxydsalz sind ebenfalls wasserfrei; das Natronsalz ist:

$$2\,NaO,\ 2\,PO_5 + 4\,HO \text{ oder } 2\,NaO,\ P_2O_{10} + 4\,HO \text{ oder } 2\,NaO,\ PO_5{}^\frown PO_5 + 4\,HO.$$

Versucht man durch Auflösen von Bleioxyd in Phosphorsäure, Eindampfen und Erhitzen ein den Maddrell'schen Salzen analoges Bleisalz darzustellen, so löst sich das sich ausscheidende Salz in der überschüssigen Phosphorsäure wieder auf, ehe man sicher sein kann, dass dasselbe Metaphosphorsäure-Salz ist. Lässt man dann die klar geschmolzene Masse allmälig erkalten, so erhält man ein Bleioxydsalz in grossen durchsichtigen Prismen, von welchem die dabei befindliche amorphe Masse bleioxydhaltiger Phosphorsäure durch anhaltendes Behandeln mit Wasser entfernt werden kann. Dies Bleisalz ist in Wasser vollkommen unlöslich, wird aber durch Kochen mit Säuren viel leichter zersetzt, als die übrigen Bleisalze der Metaphosphorsäure. Es enthält auf 1 Aeq. Bleioxyd 1 Aeq. Säure. Durch Schwefelnatrium wird es schon in der Kälte leicht zerlegt; das bei der Umsetzung resultirende Salz ist das Salz noch einer neuen Submodification der Metaphosphorsäure, welche Fleitmann vorläufig Tetrametaphosphorsäure genannt hat. Die Lösung des Natronsalzes ist äusserst schleimig, kaum filtrirbar, sie liefert keine Krystalle, sondern trocknet zu einer durchsichtigen rissigen Masse ein. Weingeist fällt das Salz aus der Lösung als zähe kautschukähnliche Masse. Dieselbe Unfähigkeit zu krystallisiren zeigen auch die übrigen Salze dieser Modification der Metaphosphorsäure, — welche durch Wechselzersetzung erhalten werden können, — was auffallend, da das Bleisalz so schön krystal-



lisirt. So bringt die Lösung des Natronsalzes in den Lösungen der alkalischen Erden Fällungen von unlöslichen, zähen oder elastischen Massen hervor. Die Modification gleicht in dieser Beziehung derjenigen Modification, welche in dem glasigen metaphosphorsauren Natron enthalten ist.

Wenn man sich erinnert, dass das unlösliche metaphosphorsaure Natron, das unlösliche Kupferoxydsalz, welches durch Wechselzersetzung mit Schwefelnatrium das dimetaphosphorsaure Natron liefert, und das eben beschriebene Bleioxydsalz, welches das unkrystallisirbare Natronsalz der Tetrametaphosphorsäure giebt, auf völlig gleichem Wege erhalten werden, nämlich auf dem von Maddrell gefundenen Wege, so muss man — in der Voraussetzung, dass die Säure des Kupfer- und Blei-Salzes dieselbe ist, welche sich in dem daraus erhaltenen Natronsalze findet — annehmen, dass die Natur der Base einen entschiedenen Einfluss auf die Natur der entstehenden Säuremodification ausübt, dass die Alkalien, das Kupferoxyd, das Bleioxyd jedes die Entstehung einer anderen Modification der Metaphosphorsäure veranlassen (siehe unten).

Will man die Verschiedenheit der Metaphosphorsäure durch Polymerie erklären, so fragt sich nun, welche Stelle in dieser polymeren Reihe die Säure des glasigen metaphosphorsauren Natrons Graham's und die Säure der Maddrell'schen Salze einnehmen. Fleitmann meint, dass die Säure in dem erstern Salze muthmaasslich Hexametaphosphorsäure, die Säure in den letzteren Salzen aber die Monometaphosphorsäure sei. Die Pentametaphosphorsäure fehlt noch in der Reihe. Die Reihe so weit sie jetzt gekannt ist, ist daher die Folgende:

Monometaphosphorsäure	$HO, {}_aPO_5$.		
Dimetaphosphorsäure	$2HO, 2_aPO_5$	oder $2HO, P_2O_{10}$	oder $2HO, PO_5{}^\frown PO_5$.
Trimetaphosphorsäure	$3HO, 3_aPO_5$	„ $3HO, P_3O_{15}$	„ $3HO, PO_5{}^\frown 2PO_5$.
Tetrametaphosphorsäure	$4HO, 4_aPO_5$	„ $4HO, P_4O_{20}$	„ $4HO, PO_5{}^\frown 3PO_5$.
Hexametaphosphorsäure	$6HO, 6_aPO_5$	„ $6HO, P_6O_{30}$	„ $6HO, PO_5{}^\frown 5PO_5$.

Fleitmann hat die Umstände, unter denen die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure erhalten werden, wie folgt übersichtlich zusammengestellt.

Die Monometaphosphorsäure entsteht durch Einwirkung der Alkalien. Sie bildet sich immer, wenn Alkali und Phosphorsäure zu gleichen Aequivalenten zusammen geglüht werden. Die Entstehung des Ammoniaksalzes ist oben Seite 541 angegeben.

Die Dimetaphosphorsäure wird unter allen Umständen erzeugt sobald die Phosphorsäure mit einem Aequivalente der isomorphen Basen Kupferoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul zusammen erhitzt werden. Durch eine andere Base konnte sie Fleitmann nie erhalten.

Die Trimetaphosphorsäure bildet sich durch Krystallisation einer geschmolzenen Mischung von gleichen Aequivalenten Phosphor-

Basen Bleioxyd, Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd, so wie einer Mischung aus gleichen Aequivalenten Kupferoxyd und Natron.

Die Hexametaphosphorsäure bildet sich beim raschen Abkühlen des geschmolzenen Natronsalzes (Graham's Salzes) und durch Einwirkung des mit dem Natron isomorphen Silberoxyds.

Charakteristisch für alle Modificationen der Metaphosphorsäure und dieselben von der gewöhnlichen und der Paraphosphorsäure unterscheidend ist ihre Wirkung auf Eiweiss. Dieselben, oder ihre Salze nach Zusatz von Essigsäure, fällen nämlich alle die Eiweisslösung. Im freien Zustande sind die Säure des Graham'schen Natronsalzes, die Hexametaphosphorsäure Fleitmann's und die Säure des krystallisirbaren Natronsalzes von Fleitmann und Henneberg, die Trimetaphosphorsäure, abgeschieden worden (siehe oben). Die Lösung weder dieser noch jener fällt, nach H. Rose, die Lösung von Chlorbarium, während die Lösung der durch Verbrennen von Phosphor entstandenen wasserfreien Phosphorsäure, so wie die Lösung der glasigen Phosphorsäure, einen starken Niederschlag in der Lösung von Chlorbarium hervorbringen. Diese Lösungen müssen daher eine andere Modification der Metaphosphorsäure enthalten, vielleicht die Monometaphosphorsäure Fleitmann's. Bemerkt zu werden verdient noch, dass nach Rose die glasige Phosphorsäure keineswegs genau 1 Aeq. Phosphorsäure und 1 Aeq. Wasser enthält, sondern dass ihr Wassergehalt meist geringer ist (Pogg. Annalen, Bd. 76, S. 12).

Ueber die Auffindung, Scheidung und quantitative Bestimmung der Phosphorsäure kann hier nur sehr Allgemeines gesagt werden, da die Literatur über diesen Gegenstand so voluminös ist, dass selbst ein dürftiger Auszug aus derselben mehr Raum in Anspruch nehmen würde, als hier eingeräumt werden kann. Ich muss daher in Rücksicht auf das Specielle auf die einzelnen wichtigeren Abhandlungen und auf H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie, verweisen.

Die Phosphorsäure ist im Allgemeinen nicht schwierig aufzufinden selbst wenn sie in sehr geringer Menge vorkommt, aber die genaue Scheidung und quantitative Bestimmung derselben wird unter Umständen zu einer sehr mühsamen Arbeit. Nur die gewöhnliche Phosphorsäure, die cPhosphorsäure, lässt sich in den kleinsten Mengen durch Reagentien erkennen und nur sie lässt sich auch genau quantitativ bestimmen. Vermuthet man daher das Vorkommen einer anderen Modification oder hat man eine solche erkannt oder weiss man, dass eine solche vorkommt, so ist zunächst die Umwandlung in die gewöhnliche Modification zu bewerkstelligen. Welche Wege hierzu eingeschlagen werden können, ist schon früher Seite 534 und 537 angedeutet. Alle übrigen Modificationen der Phosphorsäure werden sowohl für sich als auch in ihren Salzen, in die gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt, wenn man sie oder ihre Salze anhaltend

mit Salpetersäure oder Salzsäure digerirt, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt oder mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali schmilzt, — man nimmt zweckmässig das leicht schmelzbare Gemenge aus gleichen Aequivalenten kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron, welches man sehr rein durch Glühen von Seignettsalz erhalten kann — wodurch stets die Entstehung eines Salzes von der Formel: $3\,RO, {}_cPO_5$ veranlasst wird. R. Weber hat gezeigt, dass die vollständige Umwandlung, wie sie für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure fast immer unerlässlich ist, in manchen Fällen nicht so leicht stattfindet, als man vorher glaubte, dass sie durch Digestion mit Säuren nur schwierig oder kaum vollständig erfolgt und durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali nur dann vollständig zu erreichen ist, wenn das Phosphorsäure-Salz dabei von dem kohlensauren Alkali vollständig zersetzt wird, was z. B. nicht geschieht bei dem Kalk-, Baryt- und Strontian-Salze (Pogg. Annalen, Bd. 73, S. 137).

In einer Lösung, welche die Phosphorsäure an Alkalien gebunden enthält, bringt salpetersaures Silberoxyd den oft erwähnten, für die ${}_c$Phosphorsäure sehr charakteristischen gelben Niederschlag hervor, aber sehr empfindlich ist das Reagens nicht, namentlich nicht bei dem gleichzeitigen Vorhandensein von Ammoniaksalzen in der Lösung. Ist die Lösung sauer, so zeigt sich der Niederschlag erst bei vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniak; ist eine freie flüchtige Säure in beträchtlicher Menge vorhanden, so verjagt man diese vorher zum grössten Theil durch Verdampfen, um die Entstehung grosser Mengen von Ammoniaksalz zu verhindern. Ist die Lösung alkalisch, so neutralisirt man dieselbe, vor der Prüfung, mit Salpetersäure; dies ist besonders auch nothwendig, wenn die alkalische Reaction von kohlensaurem Alkali herrührt, weil das kohlensaure Silberoxyd Aehnlichkeit hat mit dem phosphorsauren Silberoxyd. Finden sich in der Lösung neben der Phosphorsäure gleichzeitig andere durch salpetersaures Silberoxyd fällbare Körper, z. B. Halogene, so fällt man diese vorher aus der Lösung, nachdem dieselbe mit Salpetersäure angesäuert worden, durch das Silbersalz und neutralisirt dann die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak.

Auch in der Salpetersäurelösung mancher in Wasser unlöslicher Phosphorsäure-Salze, so des Magnesia- und Kalk-Salzes, lässt sich mittelst salpetersauren Silberoxyds die Phosphorsäure erkennen, wenn man die Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Löst man z. B. gebrannte Knochen oder den in kaltem Wasser unlöslichen Theil mancher Aschen in verdünnter Salpetersäure, giebt man zu der filtrirten Lösung salpetersaures Silberoxyd und fügt man dann, nach und nach, Ammoniak hinzu, so entsteht, wenn man dem Neutralisationspunkte nahe kommt, der gelbe Silberniederschlag; fährt man dann aber fort, Ammoniak hinzuzusetzen, so verschwindet derselbe und es erscheint der weisse Niederschlag von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Ein weit empfindlicheres Reagens auf Phosphorsäure als salpeter-

saures Silberoxyd sind auflösliche Magnesiasalze. Man benutzt entweder eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, zu welcher man soviel Salmiak gegeben hat, dass durch Ammoniak darin keine Fällung entsteht oder, zweckmässiger eine Auflösung von Chlorammonium-Magnesium, wie man sie durch Auflösen von *Magnesia alba* in überschüssiger Salzsäure und Zufügen von Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction erhält. In einer Flüssigkeit, worin sich Phosphorsäure befindet und in welcher, nachdem sie angesäuert, durch Ammoniak keine Fällung hervorgebracht wird, das heisst, in welcher keine alkalischen Erden, Erden und in Ammoniak unlösliche Metalloxyde vorhanden sind, entsteht, nach Zusatz von Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction, durch die Lösung des Magnesiasalzes ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, der wegen seines charakteristischen Aeusseren mit keinem anderen weissen Niederschlage verwechselt werden kann (S. 528). Ammoniaksalze, welche gleichzeitig neben der Phosphorsäure vorhanden sind, verhindern die Entstehung des Niederschlags nicht.

Nur selten wird ein Körper zur Untersuchung vorliegen, welcher unmittelbar eine Lösung giebt, wie sie zur Prüfung auf Phosphorsäure mit Magnesiasalz geeignet ist, welche nämlich durch Ammoniak nicht gefällt wird. Meistens werden die zu untersuchenden Körper alkalische Erden, Erden und Metalloxyde enthalten, wo sie dann, bei directer Behandlung mit Salzsäure, oder, im Fall Silicate vorkommen, nachdem sie durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen sind und die Kieselsäure durch Eindampfen der angesäuerten Masse fortgeschafft ist, eine Lösung geben, in welcher Ammoniak allein schon eine Fällung hervorbringt. In diese Fällung geht stets die Phosphorsäure mit ein, wenn sie vorhanden.

Man muss sich nämlich erinnern, dass die sogenannten neutralen und basischen Phosphorsäure-Salze aller Basen, mit alleiniger Ausnahme der der Alkalien, in neutralen Flüssigkeiten und meistens auch in Ammoniak unlöslich sind, und man muss berücksichtigen, dass aus den Lösungen aller Salze dieser Basen (der alkalischen Erden, der Erden und der Metalloxyde), bei Gegenwart von Phosphorsäure, durch Ammoniak Phosphorsäure-Salze oder Gemenge von Phosphorsäure-Salzen und Basen gefällt werden, je nachdem die Base für sich durch Ammoniak nicht fällbar ist (alkalische Erden, die Magnesia wenn hinreichend Salmiak vorhanden), oder dadurch gefällt wird (Erden, Metalloxyde) und sich im Ueberschusse vorfindet, was der gewöhnliche Fall.

Einige Beispiele werden dies verdeutlichen. In den Lösungen der gewöhnlichen Kalksalze, Barytsalze, Strontiansalze entsteht durch Ammoniak keine Fällung, kommt aber in der Lösung zugleich Phosphorsäure vor, so entsteht ein Niederschlag von basisch phosphorsaurem Kalk, Baryt oder Strontian. Aus den Lösungen der gewöhnlichen Thonerdesalze und Eisenoxydsalze fällt Ammoniak: Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat, ist gleichzeitig Phosphorsäure vorhanden, so geht diese in den Niederschlag

ein, das heisst, so ist der Niederschlag ein Gemenge von Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat mit phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Eisenoxyd. Wäre die Phosphorsäure überwiegend gegen die Thonerde und das Eisenoxyd vorhanden, so würde natürlich der Niederschlag nur aus phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Eisenoxyd bestehen. Lösen sich Metalloxyde, wenn sie durch Ammoniak aus ihren Lösungen gefällt worden sind, im Uebermaasse von Ammoniakflüssigkeit auf, wie z. B. bei dem Kupferoxyd der Fall, so sind auch die Phosphorsäure-Salze dieser Oxyde in Ammoniak löslich.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass, wenn ein Körper, welcher alkalische Erden, Erden und Metalloxyde enthält, mit Magnesiasalz auf Phosphorsäure geprüft werden soll, diese Basen vorher entfernt werden müssen, im Fall es nicht möglich ist, auf andere Weise eine Lösung daraus darzustellen, die nicht durch Ammoniak gefällt wird, was bisweilen durch Zusatz von Weinsäure geschehen kann, oder im Fall die Base (das Metalloxyd) nicht durch einen Ueberschuss von Ammoniak gelöst wird. Im Allgemeinen sind zur Entfernung der genannten Basen die Wege einzuschlagen, welche eingeschlagen werden müssen, wenn eine genaue Scheidung der Phosphorsäure von denselben bewerkstelligt werden soll; öfters kann aber der Geübtere diese Wege abkürzen oder andere, rascher zum Ziele führende einschlagen.

Die Basen, deren Metalle durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen gefällt werden (Seite 327), lassen sich leicht durch Schwefelwasserstoff beseitigen. Aus einer Lösung von phosphorsaurem Bleioxyd in Salpetersäure fällt z. B. Schwefelwasserstoffgas Schwefelblei und in der Flüssigkeit bleiben nur Phosphorsäure und Salpetersäure. Macht man die Flüssigkeit durch Ammoniak stark alkalisch und setzt man dann Magnesiasalzlösung hinzu, so entsteht der öfter erwähnte, die Phosphorsäure charakterisirende Niederschlag.

Die Basen, deren Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden (Seite 328), lassen sich durch Schwefelammonium fortschaffen. Aus einer Lösung, welche z. B. phosphorsaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid und Phosphorsäure enthält, schlägt Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen nieder und in der Flüssigkeit findet sich dann phosphorsaures Ammoniak neben Chlorammonium (Salmiak) und dem Ueberschuss von Schwefelammonium. Macht man die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit dann sauer, erhitzt man sie hierauf zum Verjagen des Schwefelwasserstoffs, und filtrirt man den ausgeschiedenen Schwefel ab, so bringt das Magnesiasalz, nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak, den charakteristischen Niederschlag hervor. — Oefter lassen sich auch die Basen dieser Art durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali beseitigen. Schmilzt man z. B. phosphorsäurehaltiges Eisenoxyd mit kohlensaurem Natron und weicht man die Masse durch Wasser auf, so bleibt das Eisenoxyd phosphorsäurefrei zurück, und die Lösung enthält phosphorsaures Natron neben dem Ueberschusse an

fälltwerden des Eisenoxyds durch Ammoniak verhindert, so kann man auch, um eine Flüssigkeit, worin sich Eisenoxyd befindet, auf Phosphorsäure zu prüfen, die Flüssigkeit mit Weinsäure versetzen dann Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und hierauf die Magnesiasalzlösung hinzusetzen. Als Regel gilt hierbei, dass nicht mehr Weinsäure angewandt werde, als eben nöthig ist, das Gefälltwerden des Eisenoxyds durch Ammoniak zu verhindern.

Kommen neben den Basen, deren Metalle durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden, zugleich Basen vor, welche durch Schwefelammonium unverändert, nicht als Schwefelmetalle gefällt werden, wie Thonerde und Chromoxyd (Seite 328), auch Uranoxyd, so finden sich in dem Niederschlage zugleich diese Basen, ganz oder theilweis an Phosphorsaure gebunden. Durch Kalilauge kann man die ersteren beiden mit der Phosphorsäure dem Niederschlage entziehen. Aus einem Niederschlage durch Schwefelammonium z. B., welcher aus Schwefeleisen und phosphorsaurer Thonerde besteht, löst Kalilauge die letztere auf.

Kommen neben den Basen, deren Metalle durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden, zugleich alkalische Erden vor, also Basen, welche aus den Lösungen ihrer gewöhnlichen Salze durch Schwefelammonium nicht gefällt werden, so schlägt Schwefelammonium, wenn Phosphorsäure vorhanden, auch Phosphorsäure-Salze dieser Basen mit nieder. Findet sich z. B, in einer Lösung, welche Phosphorsäure enthält, neben Eisenoxyd zugleich Kalk und Magnesia, so bringt Schwefelammonium darin einen Niederschlag hervor, welcher aus Schwefeleisen, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia besteht. Wie dann zu verfahren, wird weiter unten besprochen werden.

Die Entfernung der Basen, welche unverändert durch Schwefelammonium aus den Lösungen ihrer Salze gefällt werden, also der Thonerde, des Chromoxyds und des Uranoxyds, ist im Allgemeinen am schwierigsten zu bewerkstelligen. Die Thonerde lässt sich von der Phosphorsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, unter Zusatz von Kieselsäure und Aufweichen der Schmelze mit Wasser trennen; es bleibt nämlich bei dem Aufweichen mit Wasser kieselsaure Thonerde zurück und die Phosphorsäure geht in Lösung. Die Lösung, welche neben dem phosphorsauren Natron, kieselsaures Natron und das überschüssige kohlensaure Natron enthält, wird dann mit Salzsäure angesäuert, durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak die Kieselsäure gefällt, die filtrirte Flüssigkeit dann wiederum mit Salzsäure sauer gemacht, erhitzt, und nach dem Erkalten mit Ammoniakflüssigkeit und Magnesiasalz versetzt. Da die Thonerde, be-
Analysen, mit dem Eisenoxyd zugleich abgeschieden wird und da auch das phosphorsaure Eisenoxyd durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zersetzt wird, so lässt sich auf gleiche Weise ein gemengter Nie-

derschlag von Thonerde und Eisenoxyd auf Phosphorsäure prüfen (siehe unten). — Das Gefälltwerden der Thonerde, aus den Lösungen ihrer Salze, durch Ammoniak wird von Weinsäure eben so verhindert, wie das Gefälltwerden des Eisenoxyds dadurch verhindert wird, man kann daher auch bei Gegenwart von Thonerde den oben angegebenen Weg zur Auffindung der Phosphorsäure einschlagen. — Weit schwieriger als die Trennung der Thonerde von der Phosphorsäure ist die Trennung des Chromoxyds und des Uranoxyds von dieser Säure zu bewerkstelligen; da diese Trennung selten vorkommt, verweise ich auf phosphorsaures Chromoxyd und Uranoxyd, sowie auf H. Rose in Pogg. Annalen, Bd. 76, Seite 238 und 234. Die Weinsäure verhindert auch das Gefälltwerden des Chromoxyds durch Ammoniak, aber es ist dazu eine sehr bedeutende Menge von Weinsäure erforderlich, was diesen Weg zur Auffindung der Phosphorsäure im Chromoxyd weniger genau macht.

Die Beseitigung der alkalischen Erden hat im Allgemeinen keine Schwierigkeit. Aus einer Lösung, welche Baryt und Strontian neben Phosphorsäure enthält, fällt Schwefelsäure die Basen vollständig als Schwefelsäure-Salze, die abfiltrirte Flüssigkeit ist dann, nach Uebersättigen mit Ammoniak, durch Magnesiasalz auf Phosphorsäure zu prüfen. Kalk lässt sich ebenfalls durch Schwefelsäure fortschaffen, wenn man gleichzeitig eine hinreichende Menge von Weingeist zu der Flüssigkeit zugiebt, in welcher der Gyps unlöslich ist. Die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit wird dann, vor der Prüfung auf Phosphorsäure, durch Abdampfen von dem Weingeist befreit. Der Kalk lässt sich auch durch oxalsaures Kali entfernen. Man giebt zu der Lösung etwas concentrirten Essig, neutralisirt sie dann durch Ammoniak, soweit es angeht, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und fügt hierauf eine reichliche Menge der Lösung von oxalsaurem Kali hinzu; nach einigen Stunden ist die Fällung des Kalks, als oxalsaurer Kalk, vollständig erfolgt. Die Scheidung der Magnesia für die Prüfung auf Phosphorsäure mit Magnesiasalz ist selten erforderlich. Sind aus einer Flüssigkeit die andern alkalischen Erden auf angegebene Weise entfernt worden und entsteht dann in der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniakflüssigkeit allein schon der charakteristische krystallinische Niederschlag, so ist das gleichzeitige Vorhandensein von Magnesia und Phosphorsäure dargethan. Die Phosphorsäure wird übrigens der Magnesia durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron bei hoher Temperatur vollständig entzogen.

In Bezug auf die Auffindung (auch die quantitative Bestimmung) der Phosphorsäure können, nach dem Vorstehenden, die verschiedenen Basen in folgende Gruppen getheilt werden:

1) Basen, in deren Lösung wie gewöhnlich, so auch bei Gegenwart von Phosphorsäure, durch Schwefelwasserstoff eine Fällung von Schwefelmetallen hervorgebracht wird: Bleioxyd, Kupferoxyd u. s. w. — Ammoniak fällt diese Basen, wenn Phosphorsäure vor-

densein von Phosphorsäure, durch Schwefelammonium Schwefelmetalle gefällt werden: Eisenoxyde, Manganoxydul, Nickeloxydul, u. s. w. Ammoniak fällt diese Basen, beim Vorhandensein von Phosphorsäure, in Verbindung mit dieser Säure. Einige derselben werden im Ueberschuss von Ammoniak wieder gelöst (Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd).

3) Basen, welche bei Abwesenheit von Phosphorsäure durch Schwefelammonium, wie durch Ammoniak, als Hydrate, bei Gegenwart von Phosphorsäure in Verbindung mit dieser Säure gefällt werden: Thonerde (Erden überhaupt), Chromoxyd, Uranoxyd. Der Niederschlag von Thonerde und Chromoxyd löst sich, auch wenn er phosphorsäurehaltig, in verdünnter Kalilauge.

4) Basen, welche bei Abwesenheit von Phosphorsäure durch Schwefelammonium und durch Ammoniak keine Fällung erleiden, bei Gegenwart von Phosphorsäure aber durch diese Fällungsmittel als Phosphorsäure-Salze gefällt werden: die alkalischen Erden (die Magnesia, wenn hinreichend Salmiak vorhanden).

5) Basen, in deren Lösung, wie immer, so auch beim Vorhandensein von Phosphorsäure, weder durch Schwefelammonium noch durch Ammoniak eine Fällung entsteht: die Alkalien.

Wie man sieht, lassen sich die Basen der ersten Gruppe, wenn sie in einer Flüssigkeit, neben Phosphorsäure, mit Basen der übrigen Gruppen vorkommen, leicht, nämlich durch Schwefelwasserstoff beseitigen. Die Basen der letzten Gruppe, die Alkalien bleiben völlig in Lösung, wenn dann die Flüssigkeit durch Schwefelammonium (auch Ammoniak) gefällt wird. Die Phosphorsäure, die in der Flüssigkeit enthalten war, geht alle in den Niederschlag ein, wenn die Menge der Basen der dritten und vierten Gruppe — so bei der Fällung durch Schwefelammonium — oder der Basen der zweiten, dritten und vierten Gruppe — so bei der Fällung durch Ammoniak — hinreichend gross ist. Neben den Alkalien bleibt gewöhnlich ein Theil der alkalischen Erden in der Flüssigkeit zurück, weil gewöhnlich die vorhandene Phosphorsäure nicht ausreicht die Gesammtmenge der vorhandenen Basen in basische Phosphorsäure-Salze zu verwandeln. Bei der Fällung mit Ammoniak können auch die in Ammoniak löslichen Metalloxyde der zweiten Gruppe in der Flüssigkeit bleiben.

Man erkennt, dass vorzüglich die Scheidung der Basen der zweiten, dritten und vierten Gruppe, wenn diese Basen zugleich vorkommen, bei Gegenwart von Phosphorsäure, Schwierigkeiten darbietet. Finden sich z. B. in einer Flüssigkeit, neben Phosphorsäure, gleichzeitig Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia, so fällt Ammoniak aus derselben einen Niederschlag, welcher alle diese Basen enthält, Kalk und Magnesia als Phosphorsäure-Salze, Eisenoxyd und Thonerde ebenfalls als Phos-

phorsäure-Salze, wenn die Menge der Phosphorsäure hinreichend gross ist, was selten der Fall, sonst zum Theil als Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat. In der Flüssigkeit bleibt der Antheil von Kalk und Magnesia zurück, welcher nicht als Phosphorsäure-Salz niederfällt. Bei der Fällung mit Schwefelammonium geht das Eisen als Schwefeleisen in den Niederschlag ein.

Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul, Kalk und Magnesia, also Basen der zweiten, dritten und vierten Gruppe sind es aber gerade mit denen man es bei der Untersuchung der Körper, welche am häufigsten auf Phosphorsäure zu prüfen sind, und in denen diese Säure am häufigsten quantitativ zu bestimmen ist, zu thun hat. Es gehören zu diesen Körpern: die Pflanzenaschen und die Asche von Thierstoffen, die Ackererde, die Gebirgsarten und die Eisenerze. In der Ackererde, den Gebirgsarten kommen gewöhnlich alle diese Basen vor, in den Aschen fehlt fast immer (oder immer?) die Thonerde. Der Weg, welcher hier zur Nachweisung (und auch zur quantitativen Bestimmung) der Phosphorsäure eingeschlagen zu werden pflegt, lässt sich im Allgemeinen auf folgende Weise bezeichnen: Man überträgt die vorhandene Phosphorsäure sämmtlich an das vorhandene Eisenoxyd und die Thonerde oder an Eisenoxyd, das man zusetzt, und ermittelt dann in diesem Niederschlage die Phosphorsäure. Die Uebertragung kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Ich habe sie gewöhnlich auf folgende Weise ausgeführt.

Man bringt zuvörderst die Phosphorsäure mit den vorhandenen Basen in Lösung, entweder indem man den zu untersuchenden Körper direct mit Salzsäure oder Salpetersäure behandelt, oder indem man ihn durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufschliesst, in der aufgeschlossenen Masse, durch Behandeln derselben mit Salzsäure und Eindampfen, die Kieselsäure unlöslich macht (siehe Kieselsäure) und dann den Rückstand mit Salzsäure und Wasser digerirt, wo sich Alles bis auf die Kieselsäure löst. Zu der Lösung giebt man etwas concentrirten Essig, neutralisirt sie hierauf in der Kälte mit Ammoniakflüssigkeit, so weit es geschehen kann, ohne dass ein permanenter Niederschlag entsteht und erhitzt dann, nachdem sie verdünnt worden, wenn sie nicht schon verdünnt ist, zum Sieden, wodurch sich Eisenoxyd und Thonerde, ganz oder theilweis, in Verbindung mit Phosphorsäure ausscheiden, während Manganoxydul, Kalk und Magnesia in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben. Ist der Niederschlag braun, wie es z. B. bei der Untersuchung der Ackererde immer der Fall, so enthält derselbe alle Phosphorsäure, denn das Eisenoxyd kam dann in überwiegender Menge vor, ist er aber gelblich weiss, so enthält er das basische Eisensalz Fe_2O_3, PO_5 und man muss dann annehmen, dass noch Phosphorsäure in der Flüssigkeit zurückblieb; so gewöhnlich bei der Untersuchung der Aschen. Nur in dem seltenen Falle, dass Eisenoxyd ganz oder doch fast ganz fehlte, dass Thonerde fast ausschliesslich vorhanden wäre, könnte der fragliche Niederschlag hell sein und doch alle Phosphorsäure der Flüssigkeit enthalten.

Wenn die Menge des in der Flüssigkeit vorkommenden Eisenoxyds nicht sehr bedeutend ist und wenn die Flüssigkeit gehörig neutralisirt und verdünnt war, so wird dasselbe beim Erhitzen vollständig gefällt, so dass nichts davon in der Flüssigkeit zurückbleibt, ist aber die Menge des Eisenoxyds bedeutend, so bleibt eine geringe Menge davon in der Flüssigkeit zurück, weil durch die Ausscheidung eine sehr beträchtliche Menge von freier Säure in die Flüssigkeit kommt. Man giebt dann, nach dem Erhitzen, nochmals vorsichtig Ammoniakflüssigkeit hinzu, um das Uebermaass der Säure abzustumpfen, wonach dann bei nochmaligem Erhitzen die Ausscheidung vollständig erfolgt. Beim Vorhandensein von Thonerde, selbst in geringerer Menge, ist dieselbe wiederholte Neutralisation vorzunehmen, weil sich diese sonst ebenfalls nicht völlig abscheidet.

Der entstandene Niederschlag wird aus der siedendheissen Flüssigkeit abfiltrirt und mit heissem Wasser auf das Sorgfältigste rasch ausgewaschen. Wenn das Filtrat noch Phosphorsäure enthält, also das vorhandene Eisenoxyd und die vorhandene Thonerde nicht ausreichen diese Säure vollständig zu binden (siehe oben), so giebt man dann zu derselben eine Lösung von Eisenchlorid, neutralisirt und erhitzt, um einen zweiten und zwar braunen Niederschlag zu erhalten, in welchem man, bei quantitativer Untersuchung, natürlich nur die Phosphorsäure bestimmt. Auf gleiche Weise verfährt man, wenn Eisenoxyd und Thonerde gänzlich fehlen, wenn nur Basen von der Formel: RO vorkommen.

Um in dem durch Erhitzen der Lösung entstandenen Niederschlage von phosphorsäurehaltigem Eisenoxyd und eventuell phosphorsäurehaltiger Thonerde die Phosphorsäure nachzuweisen, wird derselbe so weiter verarbeitet, wie es oben Seite 547 angegeben ist. Man mengt denselben mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure, schmilzt das Gemenge, weicht die Masse mit Wasser auf, filtrirt, wobei Eisenoxyd und kieselsaure Thonerde, frei von Phosphorsäure, zurückbleiben, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, fällt die aufgelöste Kieselsäure durch kohlensaures Ammoniak, filtrirt, macht das Filtrat wieder sauer und erwärmt es zur Verjagung der Kohlensäure, übersättigt es dann, nach dem Erkalten, mit Ammoniakflüssigkeit, wodurch keine Fällung entstehen darf und setzt hierauf Magnesiasalzlösung hinzu, um den krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia zu erhalten. Wenn keine Thonerde, nur Eisenoxyd vorkommt, so braucht beim Schmelzen des Niederschlags mit kohlensaurem Natron Kieselsäure nicht zugesetzt zu werden; der Process ist dann einfacher, weil die Abscheidung der Kieselsäure wegfällt.

H. Rose bewerkstelligt die Uebertragung der Phosphorsäure an das Eisenoxyd und die Thonerde, die Fallung dieser Basen in Verbindung mit der vorhandenen Phosphorsäure, indem er die Säure-Lösung des zu untersuchenden Körpers (s. vorhin) mit kohlensaurem Baryt bis zur Neutralisation versetzt und dann unter öfterem Umrühren mehrere Tage lang stehen lässt. Enthält die Lösung gerade so viel Phosphorsäure, als sich mit dem vorhandenen Eisenoxyd und der vorhandenen Thonerde zu sogenanntem basischen

Phosphorsäure-Salze verbinden kann, was nur sehr selten der Fall sein wird, so besteht der Niederschlag, welcher sich ausscheidet, aus basisch phosphorsaurem Eisenoxyd und basisch phosphorsaurer Thonerde, natürlich neben dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt; findet sich weniger Phosphorsäure in der Lösung, was in der Regel der Fall, so enthält der Niederschlag auch Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat, kommt endlich mehr Phosphorsäure vor, was bisweilen der Fall sein kann, so besteht der Niederschlag aus phosphorsaurem Eisenoxyd, phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Baryt, denn aus den Lösungen von phosphorsaurem Kalk, Magnesia, Manganoxydul u. s. w. in Salzsäure oder Salpetersäure, ja selbst aus den Lösungen der phosphorsauren Alkalien, wenn dieselben mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert werden, fällt kohlensaurer Baryt, bei Digestion, alle Phosphorsäure als phosphorsauren Baryt. Es bleibt also in keinem Falle Phosphorsäure in der Flüssigkeit zurück, sie findet sich vollständig in dem Niederschlage. Es ist wohl überflüssig anzuführen, dass durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Eisenchloridlösung zu der mit kohlensaurem Baryt zu digerirenden Flüssigkeit, das Eingehen von phosphorsaurem Baryt in den Niederschlag verhindert wird, dass dann alle Phosphorsäure, an Eisenoxyd resp. Thonerde gebunden, im Niederschlage vorkommt. Es kann Fälle geben, wo diese vollständige Uebertragung der Phosphorsäure an Eisenoxyd zweckmässig ist.

Aus der phosphorsäurefreien verdünnten Flüssigkeit wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt sorgfältig ausgesüsst, was bei dem Vorkommen grösserer Mengen von Kalk, wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Kalks, eine langwierige Operation ist und dann in dem Filtrate die Bestimmung der darin enthaltenen Basen auf bekannte Weise ausgeführt. Der phosphorsäurehaltige Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst, der Baryt aus der Lösung durch Schwefelsäure fortgeschafft, das Filtrat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, ohne den Niederschlag abzufiltriren, eingedampft, zuletzt im Wasserbade, der trockne Rückstand mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure gemengt, geglüht oder geschmolzen und dann die Masse, wie oben gelehrt, weiter verarbeitet (Pogg. Annal., Bd. 78, S. 226).

Wenn keine Thonerde vorkommt, empfiehlt H. Rose, einen anderen, nach seiner Meinung bequemeren Weg zur Scheidung der Phosphorsäure, welcher verschieden modificirt wird, je nachdem Eisenoxyd vorhanden ist oder nicht. Ich will darüber Rose's eigene Worte geben. Man bringt die saure Auflösung des Körpers in eine kleine Porzellanschale, die aber nicht zu klein sein darf, damit durch Spritzen Nichts verloren gehen kann, und setzt darauf metallisches Quecksilber hinzu, und zwar so viel, dass stets ein Theil, wenn auch nur ein geringer Theil desselben, von der freien Säure unaufgelöst bleibt. Das Ganze wird darauf in einem Wasserbade zur völligen Trockniss abgedampft. Riecht die

trockne Masse in der Wärme noch nach freier Salpetersäure, so lässt sich diese durch ferneres Erhitzen im Wasserbade nicht vollständig entfernen, was aber eine durchaus nothwendige Bedingung des Gelingens der völligen Trennung ist. Man übergiesst in diesem Falle die trockne Masse mit Wasser, und dampft wiederum im Wasserbade bis zur völligen Trockniss ab. Es ist oft rathsam, das Uebergiessen mit Wasser und das Abdampfen im Wasserbade noch ein zweites Mal zu wiederholen, oder so oft, bis die trockne Masse in der Wärme des Wasserbades nicht nach Salpetersäure riecht. Es ist übrigens nicht nothwendig, die trockne Masse mit vielem Wasser zu übergiessen; man braucht sie damit nur zu befeuchten. Die erhaltene trockne Masse wird mit kaltem oder heissem Wasser übergossen und auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt; der Rückstand wird mit kaltem oder heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nach dem Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Gewöhnlich bleibt beim Abdampfen ein sehr starker Rückstand, der aus salpetersaurem Quecksilberoxydul besteht, beim Glühen aber gänzlich verschwindet.

In der abfiltrirten Flüssigkeit sind die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen Basen, an Salpetersäure gebunden, nebst vielem aufgelösten salpetersauren Quecksilberoxydul, auch mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd enthalten. Man setzt zu derselben Chlorwasserstoffsäure. Ist der dadurch entstehende Niederschlag sehr bedeutend, so wird er abfiltrirt und ausgesüsst. Nach dem Glühen hinterlässt das Quecksilberchlorür keinen Rückstand. Ist aber der Niederschlag von Quecksilberchlorür nur unbedeutend, so kann man unmittelbar zur Flüssigkeit noch Ammoniak setzen. Es bildet sich dann neben einem schwarzen Niederschlage auch ein weisser, aus Quecksilberchlorid-Amid bestehend. Diese Methode kann man indess nur anwenden, wenn keine Basen vorhanden sind, die durch Ammoniak gefällt werden; häufig ist daher im Niederschlag etwas Eisenoxyd enthalten. Der Niederschlag muss rasch und gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt und ausgesüsst werden, damit sich nicht kohlensaure Kalkerde ausscheide, wenn diese Base vorhanden war. Bei Gegenwart von Magnesia ist es gut, zur Flüssigkeit Chlorammonium zu setzen, damit dieselbe nicht durch Ammoniak gefällt werde. — War bei Behandlung der Phosphorsäure-Verbindung mit Salpetersäure und metallischem Quecksilber die Zersetzung vollständig erfolgt, so hinterlässt der durch Ammoniak entstandene, oft sehr bedeutende Niederschlag nach dem Glühen nur einige Milligramme Eisenoxyd, wenn dasselbe in der Verbindung enthalten war; bisweilen aber bleibt ein bedeutender, oft einige Decigramme betragender Rückstand. Dann ist bei der Zersetzung nicht die gehörige Aufmerksamkeit beobachtet, und nicht alle freie Salpetersäure abgedampft worden. Es ist auch möglich, das bei der Auflösung der Phosphorsäure-Verbindung zu wenig Salpetersäure angewandt worden, so dass sich zu wenig Quecksilberoxydul bilden konnte, um die Phosphorsäure gänzlich abzuschei-

den. Jener Rückstand besteht gewöhnlich aus phosphorsaurer Magnesia und Eisenoxyd.

In jedem Falle ist es gut, den erhaltenen und ausgewaschenen quecksilberhaltigen Niederschlag nicht fortzuwerfen, sondern nach dem Trocknen zu glühen, um den Rückstand einer nähern Prüfung zu unterwerfen. Besteht er aus phosphorsauren Erden, so muss die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden. Besteht er nur aus kohlensaurer Kalkerde oder aus Magnesia, so braucht er nur in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zu der Flüssigkeit hinzugesetzt zu werden, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt ist. Weil bisweilen in dem Niederschlage phosphorsaure Erden enthalten sein können, so darf man nach der Fällung mit Ammoniak nicht noch Oxalsäure hinzufügen, in der Absicht, um alle Kalkerde mit zu fällen, um nach dem Glühen des Niederschlags kohlensaure Kalkerde zu erhalten.

Es versteht sich von selbst, dass das Glühen des Niederschlags unter einem gut ziehenden Rauchfange geschehen muss, damit man nicht durch die Quecksilberdämpfe leide.

In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit werden die Basen, Alkalien, Kalkerde, Magnesia und andere Metalloxyde nach bekannten Methoden von einander getrennt.

Man kann auch aus der Auflösung der Salpetersäure-Salze das Quecksilber auf die Weise entfernen, dass man die Lösung in einer Platinschale zur Trockniss abdampft und den erhaltenen Rückstand im Platintiegel glüht. In vielen Fällen ist diese Methode einfacher und zweckmässiger. Man vermeidet dabei die grosse Menge der ammoniakalischen Salze, die zur Entfernung des Quecksilbers in die Lösung gebracht werden, und deren Verflüchtigung mit vielen Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Es ist jedoch hierbei zu bemerken, dass, wenn ausser den salpetersauren Erden noch salpetersaure Alkalien zugegen sind, der zur Trockniss gebrachte Rückstand beim Glühen mit kleinen Mengen von festem kohlensauren Ammoniak versetzt werden muss, um die durch Zersetzung der salpetersauren Alkalien entstehenden freien Alkalien in Kohlensäure-Salze zu verwandeln. Unterlässt man diese Vorsicht, so wird das Platin des Tiegels sehr angegriffen.

Der geglühte Rückstand wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Basen auf die gewöhnliche Weise von einander getrennt.

Es muss nun noch die Phosphorsäure in dem im Wasser unlöslichen Rückstande bestimmt werden. Dieser enthält ausser dem phosphorsauren Quecksilberoxydul, salpetersaures Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber. Durch die Behandlung mit Wasser ist aus dem Oxydulsalz eine gewisse Menge von Oxydsalz gebildet worden, das durch sehr langes Auswaschen mit heissem Wasser endlich blosses Oxyd geben kann.

Durch lange Erfahrung hat sich folgende Methode, die Phosphorsäure in diesem Rückstande zu bestimmen, am zweckmässigsten bewährt:

Das Filtrum mit den Quecksilbersalzen wird gut getrocknet, hierauf letztere vom Filtrum in einen Platintiegel geschüttet, und darin mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gemengt. Besser als reines kohlensaures Natron wendet man ein nach gleichen Aequivalenten bereitetes Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron an, bei dessen Anwendung man eine geringere Hitze zum Schmelzen der Masse gebraucht. Man macht darauf in dem Gemenge eine Vertiefung, rollt das Filtrum zu einer kleinen Kugel zusammen, legt dieselbe in die Vertiefung, bedeckt diese mit dem Gemenge und breitet über das Ganze eine Schicht von kohlensaurem Natron. Der Tiegel wird hierauf einige Zeit hindurch, ohngefähr eine halbe Stunde, unter einem Rauchfange mässig erhitzt, doch so, dass er nicht zum Glühen kommt, und der Inhalt nicht schmilzt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich alles metallische Quecksilber, und die Quecksilbersalze mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Man giebt hierauf eine starke Hitze, so stark als man sie durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge und starken Alkohol erzeugen kann. Das Volumen der Masse hat sich schon bedeutend während des ersten Erhitzens vermindert; man hat deshalb kein Uebersteigen zu befürchten. Die geschmolzene Masse wird mit heissem Wasser behandelt; sie löst sich ganz darin auf, wenn man sorgsam gearbeitet hat, und kein Eisen in der Phosphorsäure-Verbindung enthalten war. Man übersättigt nun mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt darauf schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak hinzu, um die Phosphorsäure auf die bekannte Weise zu fällen.

Verfährt man beim Glühen des Gemenges der Quecksilbersalze mit kohlensaurem Natron nicht gerade auf die beschriebene Weise, so kann man oft ein fehlerhaftes Resultat erhalten. Ist nämlich das Filtrum mit dem Inhalte vor der Mengung mit trocknem kohlensauren Natron nicht vollkommen getrocknet worden, oder hat man gleich Anfangs ein starkes Feuer gegeben, so entsteht ein starkes Schäumen. Während aus dem ganz trocknen Gemenge bei gelinder Erhitzung das salpetersaure Quecksilberoxydul entweicht, ohne auf das kohlensaure Natron zu wirken, findet im feuchten Zustand und beim starken Erhitzen eine Zersetzung unter starkem Schäumen Statt. Das entstehende salpetersaure Natron zersetzt sich durch die fernere Hitze, und greift dann den Platintiegel sehr bedeutend an. Es bildet sich Platinoxyd, und der Tiegel kann einige Centigramme, oft auch sogar einige Decigramme am Gewicht verlieren. Bei der Auflösung in Wasser bleibt ein braunes Pulver zurück, das sich auch in Chlorwasserstoffsäure wenig auflöst. Man wäscht es mit reinem Wasser aus, wenn kein Eisenoxyd in der zu untersuchenden Verbindung gewesen ist.

Glüht man die Quecksilbersalze für sich im Platintiegel, ohne sie mit kohlensaurem Natron zu mengen, so bleibt nach dem Glühen ein Glas von Phosphorsäure zurück, das merkwürdiger Weise immer Queck-

silber enthält, wenn man den Tiegel auch einer sehr starken Hitze ausgesetzt hat.

Bei Befolgung dieser Methode muss man darauf achten, besonders folgende Vorsichtsmassregeln nicht zu versäumen. Man muss zu der Salpetersäure-Lösung der Phosphorsäure-Verbindung so viel metallisches Quecksilber hinzugefügt haben, dass in der abgedampften trocknen Masse noch deutlich eine nicht unbedeutende Menge von Quecksilberkugeln wahrzunehmen ist. Bemerkt man dieselben nicht, so muss man Quecksilber und Wasser zur trocknen Masse setzen, und von Neuem im Wasserbade abdampfen. Zum Abdampfen darf man sich, und dies ist zum Gelingen des Versuchs unbedingt nothwendig, nur des Wasserbades und nie des freien Feuers bedienen. In letzterem Falle hat man die Regulirung der Temperatur nicht vollkommen in seiner Gewalt, und wenn auch selbst kurze Zeit die Wärme nur um etwas höher als die des kochenden Wassers gewesen ist, so kann sich eine gewisse Menge der salpetersauren Basen zersetzt und etwas Salpetersäure verloren haben. Das basische Salpetersäure-Salz, oder das Oxyd, kann dann bei der Behandlung mit Wasser mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul ungelöst zurückbleiben. Bei der Temperatur des kochenden Wassers zersetzen sich aber die Salpetersäure-Salze, welche starke Basen enthalten, nicht.

Nach der beschriebenen Methode können alle Phosphorsäure-Verbindungen vollkommen so zerlegt werden, dass man alle Basen frei von jeder Spur von Phosphorsäure auf der einen Seite erhält, während man andrerseits die Phosphorsäure frei von jeder Spur der mit ihr verbunden gewesenen Basen gewinnt, was nach keiner anderen Methode möglich ist. Alle Basen bilden mit der Salpetersäure auflösliche neutrale Salze, und können daher vollkommen von dem unlöslichen phosphorsauren Quecksilberoxydul durch Wasser geschieden werden.

Nur die ganz schwachen Basen müssen, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden sind, einer modificirten Behandlung unterworfen werden. Es sind in dieser Hinsicht besonders nur phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde zu berücksichtigen. Werden die Basen dieser Verbindungen mit Salpetersäure verbunden, so können diese Salpetersäure-Salze nicht im Wasserbade abgedampft werden, ohne einen Theil ihrer Säure zu verlieren, und zum grössten Theile unlöslich im Wasser zu werden.

In der Asche organischer Substanzen findet man sehr häufig Eisen, bis jetzt ist aber merkwürdiger Weise noch nicht, wenigstens nicht mit Sicherheit, Thonerde darin gefunden worden. Die Modification, welche die Methode bei Anwesenheit von Eisen erleiden muss, ist keine bedeutende; bei Gegenwart von Thonerde freilich würde sie bedeutender sein. Wenn man die phosphorsauren Verbindungen, in denen Eisen enthalten ist, auf die beschriebene Methode mit Salpetersäure und Quecksilber abgedampft hat, so bleibt bei Behandlung des trocknen Rückstandes mit Wasser der grösste Theil des Eisenoxyds ungelöst mit dem phosphorsauren

Quecksilberoxydul gemengt, und nur ein kleiner Theil löst sich mit den salpetersauren Basen auf. Man filtrirt und wäscht auf die gewöhnliche Weise aus, bestimmt in der Auflösung das Eisenoxyd mit den anderen Basen, und schmelzt das Ungelöste mit kohlensaurem Natron. Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Eisenoxyd, das ganz frei von Phosphorsäure ist, ungelöst zurück, während sich die ganze Menge der Phosphorsäure in Verbindung mit Natron auflöst.

Ist das Schmelzen mit kohlensaurem Natron mit den oben beschriebenen Vorsichtsmassregeln geschehen, so löst sich das erhaltene Eisenoxyd ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, und kann aus der Auflösung durch Ammoniak gefällt werden. Bisweilen aber, wenn man bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron anfangs zu stark erhitzt hat, bleibt ein rothbraunes Pulver ungelöst zurück, das der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure auch nach langer Digestion grösstentheils widersteht und aus Platinoxyd besteht. Ein kleiner Theil ist aber mit dem Eisenoxyd in der Säure aufgelöst worden. Das Eisenoxyd kann aber, ungeachtet der Gegenwart des Platins, doch genau durch Ammoniak gefällt werden, ohne dass der Niederschlag platinhaltig wird. Man muss nur zur Fällung eine etwas grosse Menge von Ammoniak anwenden; der Niederschlag ist dann von rein dunkelrothbrauner Farbe und alles Ammoniumplatinchlorid ist im überschüssigen Ammoniak aufgelöst geblieben. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, und giebt mit Schwefelammonium einen blutrothen Niederschlag, der in einem grossen Ueberschuss von Schwefelammonium auflöslich ist (Pogg. Annalen, Bd. 76, S. 252).

Anstatt, wie im Vorhergehenden beschrieben, auf Eisenoxyd oder Quecksilberoxydul lässt sich die Phosphorsäure bisweilen mit Vortheil auf Bleioxyd übertragen. Aus einer Salpetersäure-Lösung, welche kein Eisenoxyd und keine Thonerde enthält, sondern nur Basen von der Formel RO, fällt eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd alle Phosphorsäure, wenn man diese Lösung in solcher Menge zusetzt, dass freie Essigsäure an die Stelle der freien Salpetersäure in die Flüssigkeit kommt. Die Flüssigkeit enthält nach der Fällung die Basen und den Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd. Aus dem Niederschlage von phosphorsaurem Bleioxyd kann die Phosphorsäure durch Digestion desselben mit Schwefelsäure oder durch Behandeln desselben mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und dann durch Magnesialösung erkannt resp. bestimmt werden. Enthält die Salpetersäure-Lösung Eisenoxyd (überhaupt wohl Basen: R_2O_3), so scheidet sich auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd, neben phosphorsaurem Bleioxyd auch etwas phosphorsaures Eisenoxyd aus, und der Niederschlag ist gelblich. Wäre dies nicht der Fall, so würde es kaum einen bequemeren Weg für die Scheidung der Phosphorsäure geben.

Die Beschwerlichkeit des Weges, welcher eingeschlagen werden muss, wenn die Phosphorsäure bei gleichzeitigem Vorhandensein von Thonerde, Eisenoxyd, Kalk u. s. w. durch Magnesiasalz nachgewiesen

werden soll, macht die Entdeckung Struve's, dass das molybdänsaure Ammoniak ein in seiner Anwendung weit bequemeres und noch empfindlicheres Reagens auf Phosphorsäure ist, zu einer im höchsten Grade erwünschten Entdeckung. Giebt man zu einer, selbst höchst verdünnten Lösung von phosphorsaurem Natron, eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak, zu welcher man so viel Salzsäure gesetzt hat, als erforderlich ist, um den Anfangs entstehenden Niederschlag von Molybdänsäure wieder aufzulösen, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und allmälig scheidet sich ein citrongelber Niederschlag aus*). Der Niederschlag löst sich in phosphorsaurem Natron allmälig auf, daher kann es sich ereignen, dass er bei Vorhandensein einer grösseren Menge von Phosphorsäure-Salz nicht zum Vorschein kommt, nämlich dann nicht, wenn man eine zu kleine Menge des Molybdänsäure-Salzes angewandt hat.

Auf gleiche Weise wird durch molybdänsaures Ammoniak die Phosphorsäure in den sauren Lösungen der in Wasser unlöslichen Phosphorsäure-Salze erkannt, was eben dem Reagens einen so grossen Vorzug vor dem Magnesiasalze giebt. Löst man z. B. gebrannte Knochen oder Aschen in Salzsäure oder digerirt man Basalt, welchem häufig Apatit eingemengt ist, mit verdünnter Salzsäure, so können diese Lösungen sofort mit molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure geprüft werden.

Die Empfindlichkeit des Reagens lässt sich, nach Struve, dadurch erhöhen, dass man der auf Phosphorsäure zu prüfenden Flüssigkeit, nach Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak, einen Ueberschuss von Essigsäure hinzufügt, wodurch sie eine dunkelgelbe Farbe annimmt und dann durch einige Tropfen Salzsäure fast augenblicklich gelb gefällt wird. Wenn die gelbe Färbung, weil die Menge der Phosphorsäure äusserst gering, in der Kälte nicht zum Vorschein kommt, so stellt sie sich doch beim Erwärmen ein. Selbst in dem Waschwasser vom Filtriren des Niederschlags der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia ist auf diese Weise die Phosphorsäure zu erkennen **) (H. Struve's Journal für prakt. Chemie, Bd. 44, Seite 257, Bd. 54, S. 288; Ueber Benutzung des Reagens, siehe H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 78, S. 217; Heidepriem, Journal für praktische Chemie, Bd. 50, S. 511; Marchand und Scheerer; ebendaselbst, Bd. 56, S. 401; Rammelsberg, Pogg. Annalen, Bd. 80, S. 447).

Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure braucht dem im Vorstehenden Mitgetheilten nur wenig hinzugefügt zu werden. Sie geschieht, mit seltener Ausnahme, durch Fällung mit einem Magnesia-

---

*) Das molybdänsaure Ammoniak des Handels löst sich gewöhnlich nur bei Hinzufügung einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit in Wasser vollständig auf, und die Lösung desselben färbt sich beim Uebersättigen mit Salzsäure gelb und lässt einen gelben Niederschlag fallen, als Beweis, dass Phosphorsäure darin enthalten. Man muss daher die übersättigte Lösung nach einiger Zeit von dem Niederschlage abfiltriren, ehe man sie als Reagens benutzt.

**) In dem Wasser des Brunnens unserer Lehranstalt lässt sich durch das Reagens direct die Phosphorsäure nachweisen.

salze und, um eine dazu geeignete Flüssigkeit zu erhalten, müssen die Wege eingeschlagen werden, welche zur Auffindung der Phosphorsäure durch dieses Reagens angegeben sind (S. 545 u. f.). Der entstandene Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst, da er in reinem Wasser reichlicher löslich ist als in ammoniakhaltigem, dann, nach dem Trocknen wird er geglüht, wobei er paraphosphorsaure Magnesia: $2 MgO, PO_5$ hinterlässt, aus deren Gewichte man die Menge der Phosphorsäure berechnet. 100 paraphosphorsaure Magnesia zeigen 64 Phosphorsäure an. In einer Lösung, welche nur Phosphorsäurehydrat enthält, kann die Säure, durch Eindampfen mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd quantitativ bestimmt werden, wie es bei der Salpetersäure angeführt worden ist (Seite 173). Schliesslich mögen noch die wichtigeren Abhandlungen, welche von der Scheidung und quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure handeln, nachgewiesen werden. H. Rose, Pogg. Annalen, Bd. 76, S. 218 und Bd. 78, S. 217 (die schon oben angezogenen Abhandlungen). — R. Fresenius; Ueber die Analyse von Verbindungen, in denen Oxyde des Eisens und Mangans, Thonerde und alkalische Erden in Verbindung mit Phosphorsäure, Arsen- und Kieselsäure enthalten sind. — H. Ludwig; Ueber den phosphorsauren Baryt. Archiv der Pharmacie, Bd. 56, S. 165. — H. Wackenroder; Ueber die Fällung der Phosphorsäure durch Baryt. Ebendaselbst, Bd. 57, S. 17. — Leconte; Bestimmung der Phosphorsäure (mittelst Uransalz), Pharmac. Centralblatt, 1849, S. 650. — Ullgreen; Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, Journal für prakt. Chemie, Bd. 58, S. 33. — Reynoso; Trennungsmethode der Phosphorsäure (mittelst Zinn), Pharmaceutisches Centralblatt, 1851, S. 815. — Liebig; Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure durch eine titrirte Lösung von Eisenoxyd, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 79, S. 150. Ausserdem gehören hierher die verschiedenen Anleitungen zur Untersuchung der Aschen und der Ackererden. Knop; Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen. Journal für praktische Chemie, Bd. 38, S. 14 (enthält eine Uebersicht der Methoden von Fresenius und Will, von Erdmann und Mitscherlich). — Erdmann; Analyse der Samenaschen. Ebendaselbst, Bd. 39, S. 275. — Schulze; Anleitung zur Untersuchung der Ackererde. Ebendas., Bd. 47, S. 312. — E. Wolff; Beiträge zur Beurtheilung der Schwankungen, denen die quantitative Zusammensetzung der Asche einer und derselben Pflanzensubstanz unterworfen ist. Ebendas., Bd. 52, S. 65. — H. Rose; Ueber die Untersuchung der Asche organischer Körper. Pogg. Annalen, Bd. 70, S. 449. — W. Heintz; Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile thierischer Substanzen und über die Methode die Phosphorsäure von den alkalischen Erden und Alkalien durch ein Bleisalz zu scheiden. Ebendaselbst, Bd. 72, S. 113. Nachträgliche Bemerkungen. Ebendaselbst, Bd. 73, S. 455. — H. Rose; Ueber die unorganischen Bestandtheile der organischen Körper. Ebendaselbst, Bd. 76, S. 305. — H. Wackenroder; Beiträge zur Analyse der Pflan-

zenasche. Archiv für Pharmacie, Bd. 53, S. 1 und Bd. 57, S. 17. — Staffel; Ueber die Menge der unorganischen Bestandtheile in dem Organismus ein und derselben Pflanze während verschiedener Vegetationsperioden. Ebendaselbst, Bd. 64, S. 1 (enthält auch eine Kritik der Methode von H. Rose).

Phosphorwasserstoff.

Es sind drei Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff gekannt, eine gasförmige, das Phosphorwasserstoffgas: $H_3 P$, eine flüssige, der flüssige Phosphorwasserstoff: $H_2 P$ und eine starre, der starre Phosphorwasserstoff: $H P_2$.

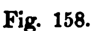
Phosphorwasserstoffgas. — Formel: $H_3 P$ oder $H_6 P$. — Aequivalent: 34 oder 425. — In 100: Wasserstoff 8,82, Phosphor 91,18. — Aequivalentvolumen: 4.

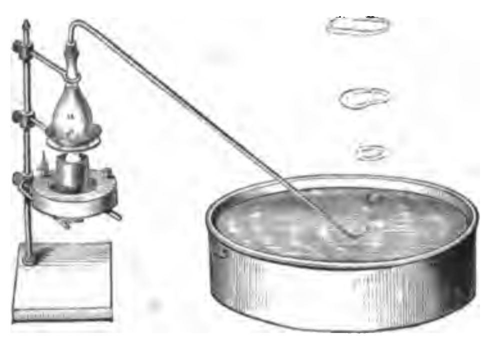
	Berechnet.	
6 Vol. (3 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas . . .	0,4146	oder 0,375
1 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Phosphordampf . . .	4,2842	„ 3,875
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Phosphorwasserstoffgas	4,6988	oder 4,250

also berechnetes specifisches Gewicht: 1,1747 oder 1,062.

Das Phosphorwasserstoffgas, welches durch seine, unter gewissen Umständen erfolgende Selbstentzündung bei gewöhnlicher Temperatur sehr ausgezeichnet ist, wurde im Jahre 1783 von Gengember entdeckt und ist seitdem Gegenstand der Untersuchung mehrerer Chemiker gewesen. Sein wahrer chemischer Charakter wurde von H. Rose erkannt, welcher nachwies, dass es eine dem Ammoniak analoge Verbindung ist, worin sich Phosphor an der Stelle des Stickstoffs befindet.

Das Gas wird gewöhnlich auf folgende Weise dargestellt: Man füllt einen kleinen Kolben, Fig. 158, bis hoch in den Hals hinein mit concentrirter Kalilauge, bringt etwas Phosphor in denselben, steckt ein nicht sehr weites Gasleitungsrohr auf, sperrt dies durch reines, ausgekochtes Wasser ab und erwärmt den Kolben gelinde. Es entwickeln sich vom Phosphor aus kleine Gasblasen und nach einiger Zeit entzündet sich jede an die Oberfläche des Wassers der Schale oder der pneumatischen Wanne tretende Gasblase von selbst und verbrennt mit hellem Lichte unter Bildung eines zierlichen


Fig. 158.



Rauchringes von Phosphorsäurehydrat, der bei ruhiger Luft, sich allmälig vergrössernd, in die Höhe steigt. Es ist bei der Ausführung des Versuchs durchaus erforderlich, den Kolben, wie angegeben, bis nahe an den Kork mit der Kalilauge zu füllen, damit möglichst wenig Luft in demselben bleibe, es entsteht sonst leicht ein explosives Gasgemenge über der Flüssigkeit in dem Kolben, das jedenfalls nach einiger Zeit zur Entzündung kommt und den Apparat zertrümmert. Selbst bei Befolgung der angegebenen Vorsichtsmassregel ist es doch, zur grösseren Sicherheit, noch rathsam, anfangs den Kork, worin das Gasleitungsrohr befestigt ist, nur lose aufzusetzen oder anfangs den Kolben ganz offen zu lassen. Wenn man das Gas, anstatt in die atmosphärische Luft, unter eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glasglocke treten lässt, so verbrennt es mit grösserem Glanze, aber es kann hierbei leicht eine Explosion stattfinden, weil nicht immer jede einzelne Gasblase sogleich zur Entzündung kommt. Soll das Gas für weitere Versuche in Cylindern, Glasglocken oder Glasröhren aufgefangen werden, so müssen dieselben mit luftfreiem, also mit ausgekochtem und in verschlossenen Gefässen erkaltetem Wasser ausgefüllt sein. Soll es durch Chlorcalcium getrocknet werden, so muss die Luft aus der Chlorcalciumröhre durch Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas vorher verdrängt werden.

Der chemische Process, welchem das Phosphorwasserstoffgas, bei der Darstellung auf beschriebene Weise, seine Entstehung verdankt, ist Seite 506 bei der unterphosphorigen Säure erläutert worden. Der Phosphor zersetzt entweder, unter Mitwirkung des Alkalis, Wasser, der Sauerstoff desselben wird zur Bildung von unterphosphoriger Säure, der Wasserstoff zur Bildung von Phosphorwasserstoffgas verwandelt:

$$3\text{KaO und } 4\text{P und } 3\text{HO geben: } 3(\text{KaO},\text{PO}) \text{ und } H_3P$$

oder das bei der Einwirkung von Phosphor auf Kali entstandene Phosphorkalium wird sogleich durch das Wasser unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zerlegt:

$$2(\text{KaP}) \text{ und } 3\text{HO geben: KaO, PO und KaO und } H_3P.$$

Dem auf diese Weise dargestellten Phosphorwasserstoffgase ist häufig Wasserstoffgas beigemengt, was man durch eine Auflösung von Kupfervitriol erkennt, die man in die Glasröhre oder Glasglocke zu dem Gase bringt. Das reine Gas wird davon vollständig absorbirt, das Wasserstoffgas nicht. Diese Beimengung von Wasserstoffgas ist die Folge einer weiter gehenden Zersetzung; das unterphosphorigsaure Kali verwandelt sich nämlich beim Erhitzen mit überschüssigem Kali, durch Wasserzersetzung, in phosphorigsaures und phosphorsaures Kali, wobei der Wasserstoff des Wassers frei wird (Seite 508).

Anstatt der Kalilauge kann man mit gleichem Erfolge Kalkmilch oder mit Wasser benetztes Kalkhydrat verwenden. Regnault empfiehlt aus Kalkhydrat und Wasser einen Teig zu machen, aus diesem kleine

Kugeln zu formen, deren jede ein Stückchen Phosphor einschliesst, und eine Anzahl dieser Kugeln in einem Kölbchen zu erhitzen.

Sehr reines Phosphorwasserstoffgas wird durch Zersetzung von Phosphorcalcium mittelst Wasser erhalten. Man stellt sich das hierzu geeignete Phosphorcalcium (ein Gemenge aus Phosphorcalcium und phosphorsauren Kalk, eine Phosphorleber) durch Erhitzen von Kalk in Phosphordampf dar, indem man in einem Tiegel kleine Stücken gebrannten Kalks zum starken Glühen bringt und Stückchen Phosphor nach und nach darauf wirft oder indem man in das zugeschmolzene Ende einer Röhre aus strengflüssigem Glase, trockenen Phosphor giebt, die Röhre dann, bis zu einiger Entfernung von dem Phosphor, mit Kalkstücken füllt, diese erst zum Glühen und hierauf den Phosphor bis zum Verdampfen erhitzt.

Fig. 159.



Paul Thénard (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, S. 30) empfiehlt für die Bereitung grösserer Mengen der Verbindung den in Fig. 159 abgebildeten Apparat. Ein irdener Tiegel von etwa 1 Liter Capacität, in dessen Boden sich eine, 1 bis 2 Centimeter weite Oeffnung befindet, wird in einem Windofen auf den Rost gestellt, der, wenn nöthig, ebenfalls in der Mitte durchbohrt ist. In der Oeffnung des Tiegels wird der Hals eines kleinen Kolbens, worin sich Phosphor befindet, mittelst eines Lutums aus 3 Thln. feingesiebten feuerfestem Thon, 1 Thl. Bleiglätte und etwas Salzwasser befestigt. Wenn das Lutum trocken ist, füllt man den Tiegel mit Kalkstücken oder dünnen Kalkcylindern (durch Glühen von Kreitecylindern erhalten), erhitzt denselben dann zuerst schnell zum Glühen und nähert hierauf dem Kölbchen einige Kohlen, damit der Phosphor langsam zur Verdampfung kommt. Ist der Phosphor vollständig verdampft, so bedeckt man, um die Luft abzuhalten, den oberen Theil des Tiegels mit Sand und lässt ihn dann erkalten. Man erhält so in 30 bis 40 Minuten 500 bis 600 Grm. zinnoberrothes Phosphorcalcium.

Wird das auf die eine oder andere Weise dargestellte Phosphorcalcium in Wasser geworfen, so findet sogleich die Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas Statt und die Blasen desselben verbrennen an der Oberfläche des Wassers unter der oben beschriebenen Erscheinung*). Soll das Gas aufgefangen oder weiter benutzt werden, so wendet man zur Entwickelung desselben sehr zweckmässig die S. 330 beschriebene Waschflasche an. Man giebt in dieselbe lauwarmes Wasser, verdrängt die Luft daraus durch einen Strom Wasserstoffgas oder

*) Ich muss hier eines Curiosums erwähnen. Es ist immer davon geredet worden, dass sich bei dem Faulen der Fische Phosphorwasserstoff entwickele und die Irrlichter, die, wie die Gespenster, allmälig von der Erde verschwun-

Kohlensäuregas und wirft dann nach und nach, durch die weite Röhre Stücken von Phosphorcalcium ein. Nach Paul Thénard wird das Phosphorcalcium: Ca_2P durch Wasser in Kalk und flüssigen Phosphorwasserstoff zerlegt (Ca_2P und $2HO$ geben $2CaO$ und H_2P), der flüssige Phosphorwasserstoff zerfällt aber in Phosphorwasserstoffgas und starren Phosphorwasserstoff ($5H_2P$ geben $3H_3P$ und HP_2) und der letztere giebt allmälig, durch Einfluss des Kalks, Wasserstoffgas und unterphosphorigsauren Kalk (siehe unten).

Wenn man Phosphor, anstatt mit Kalilauge, das ist mit einer wässerigen Lösung von Kalihydrat, mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Weingeist erhitzt, so erhält man ebenfalls Phosphorwasserstoffgas, aber ein Phosphorwasserstoffgas, das sich an der Luft nicht von selbst entzündet. Zur Entfernung der beigemengten Weingeistdämpfe verbindet man das Entwickelungsgefäss mit einer tubulirten Kugelvorlage und von dieser ab lässt man das Gas durch eine Chlorcalciumröhre gehen.

Zersetzt man Phosphorcalcium anstatt durch Wasser durch concentrirte Salzsäure, so tritt ebenfalls nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas auf und eben so geben die Hydrate der phosphorigen Säure und der unterphosphorigen Säure, wenn man sie erhitzt, nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus, das Anfangs sehr rein ist, dem sich aber später, in Folge der Zersetzung durch die höhere Temperatur, freies Wasserstoffgas und Phosphordampf beimengen.

$$4PO_3 \text{ und } 12HO \text{ geben: } H_3P \text{ und } 3(3HO, PO_5)$$
$$2PO \text{ und } 6HO \text{ geben: } H_3P \text{ und } 3HO, PO_5.$$

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt einen unangenehmen, dem Knoblauch oder faulenden Fischen ähnlichen Geruch. Es ist in Wasser sehr wenig löslich. Sein specifisches Gewicht ist 1,185 gefunden worden. Kalium auch Eisen, Zink, Kupfer in hoher Temperatur, zersetzen es unter Bildung von Phosphormetall und Abscheidung des $1^1/_2$fachen Volumens Wasserstoffgas.

Zieht man von dem Gewichte eines Volumens des Gases, von	1,1850
das Gewicht von $1^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas ab	0,1036
so bleibt	1,0814

den sind, wurden wohl auch von einer Entwickelung von Phosphorwasserstoff abgeleitet. Vor einigen Jahren zeigten sich in einem Brunnen einer deutschen Residenz des Nachts Flämmchen auf dem Wasser, herrührend von aufsteigenden Gasblasen, die der Geruch als Phosphorwasserstoffgas erkennen liess. Als der Brunen untersucht wurde, fanden sich, neben Conferven, faulende Fische; der Fischmarkt ward nämlich an diesem Brunnen gehalten. Das Auftreten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas beim Faulen der Fische schien nun bewiesen und die angegebene Irrlichtertheorie schien eine starke Stütze zu erhalten. Nach einiger Zeit kam indess an den Tag, dass ein chemischer Dilettant Phosphorcalcium in den Brunnen geworfen hatte.

für das Gewicht des Phosphordampfes in 1 Vol. des Gases. Diese Zahl repräsentirt das Gewicht von $^1/_4$ Vol. Phosphordampf $\left(\frac{4,2842}{4} = 1,0710\right)$ und es enthält daher 1 Vol. Phosphorwasserstoffgas, $1^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_4$ Vol. Phosphordampf.

Viele Metallsalze, z. B. die Kupfersalze, Quecksilberoxydsalze und besonders die Salze der sogenannten edlen Metalle werden in ihren Auflösungen durch Phosphorwasserstoffgas zersetzt. Es entsteht, unter Bildung von Wasser, entweder Phosphormetall (so beim Kupfer) oder es bilden sich gleichzeitig Wasser und Phosphorsäure und das Metall wird ausgeschieden (Gold, Silber) oder es entstehen Wasser und eine Verbindung von phosphorsaurem Metalloxyd mit Phosphormetall (so bei Quecksilbersalzen, welche damit einen weissen Niederschlag geben). Streicht man eine Gypsform mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aus und setzt man sie dann, in einem Kasten, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas aus, so erfolgt Reduction des Silbers und ihre Oberfläche wird leitend für den galvanoplastischen Process (Böttger). Ganz reines Phosphorwasserstoffgas wird, wie schon oben angegeben, durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vollständig absorbirt und auch Chlorkalk nimmt das Gas vollständig auf, so dass sich mittelst desselben leicht eine Beimengung von freiem Wasserstoffgas in dem Gase auffinden lässt.

Chlor, Brom und Jod zersetzen das Phosphorwasserstoffgas indem dieselben sich meistens zugleich mit dem Wasserstoffe und dem Phosphor verbinden. Chlorgas, das durch Kohlensäuregas verdünnt ist, bewirkt, wenn es in geringer Menge zugesetzt wird, die Ausscheidung von starrem phosphorreicherem Phosphorwasserstoff (siehe unten).

Mit Jodwasserstoffsäure bildet das Phosphorwasserstoffgas eine krystallinische Verbindung, welche wegen ihrer Analogie mit dem Chlorwasserstoffammoniak (Salmiak) interessant ist. Man kann diese Verbindung durch Zusammenbringen der beiden Gase über Quecksilber darstellen, oder leichter auf die Weise, dass man in einer kleinen tubulirten Retorte 60 Thle. Jod und 15 Thle. fein gekörnten Phosphor sehr innig mit Glaspulver mengt, 8 oder 9 Thle. Wasser zusetzt und die Dämpfe, welche sich sofort bilden, durch eine an dem Halse der Retorte befestigte, an beiden Seiten offene Glasröhre entweichen lässt, in welcher sich ausgezeichnet schöne, demantglänzende, kleine Krystalle des Salzes verdichten. Rose, ihr Entdecker, hat gefunden, dass sie nicht, wie man glaubte, dem regulären Systeme angehören, dass sie also nicht mit Salmiak isomorph sind. Von Wasser werden dieselben unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zerlegt.

Mit den Chloriden von Zinn, Titan, Chrom, Eisen und Antimon verbindet sich das Phosphorwasserstoffgas ebenfalls, wie das Ammoniak, zu weissen salzähnlichen Körpern, und aus diesem Grunde pflegt es für eine dem Ammoniak analoge Verbindung gehalten zu werden.

Viele Chemiker haben das Phosphorwasserstoffgas zum Gegenstande der Untersuchung gemacht, um die Ursache der Verschiedenheit zu ermitteln, welche es hinsichtlich der Entzündlichkeit zeigt. Der Umstand, dass das selbstentzündliche Gas beim Aufbewahren über lufthaltigem Wasser, unter Ablagerung einer gelben Substanz, welche man früher für Phosphor hielt, die Selbstentzündlichkeit verliert, veranlasste die Annahme, dass die Selbstentzündlichkeit durch dampfförmigen Phosphor bedingt werde.

Dumas schrieb die Selbstentzündlickeit einem grösseren Gehalte an Phosphor zu, weil er aus seinen Untersuchungen für das selbstentzündliche Gas die Formel: H_2P, für das nichtselbstentzündliche die Formel: H_3P ableitete. Gay-Lussac und Thénard hatten indess früher schon vollkommen recht gefunden, dass das selbstentzündliche Gas sein anderthalbfaches Volumen Wasserstoff enthalte, was der Formel H_3P entspricht.

Im Jahre 1832 bewies H. Rose, dass beide Gase, obgleich hinsichtlich der Entzündlichkeit so sehr verschieden, doch ganz gleiche Zusammensetzung haben, nämlich nach der Formel: H_3P zusammengesetzt sind, auch ganz gleiche Verbindungen geben, und nahm deshalb an, dass die beiden Gase zwei verschiedene isomere Modificationen seien, eine Annahme, die bedeutend durch seine Beobachtung unterstützt wurde, dass sich ihre Verbindung mit Zinnchlorid (siehe oben), in Wasser unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem, in Ammoniakflüssigkeit unter Entwickelung von selbstentzündlichem Gase zersetzt. In Berücksichtigung dessen, dass der Phosphor in dem gewöhnlichen Zustande sehr leicht entzündlich, in dem andern, dem rothen allotropischen Znstande weit weniger entzündlich ist (Seite 498), lag der Schluss sehr nahe, dass das selbstentzündliche Gas den Phosphor in dem gewöhnlichen Zustande, das nicht selbstentzündliche in der rothen Modification enthalte.

Eine ausgezeichnete Arbeit über das Phosphorwasserstoffgas verdanken wir Graham. Er fand, dass die Gegenwart von Phosphordampf dem aus phosphoriger Säure dargestellten Gase nicht die Eigenschaft ertheilt, sich selbst zu entzünden; dass dem mittelst Kalkhydrat und Phosphor bereiteten Gase durch poröse absorbirende Körper, z. B. durch Kohle, ferner durch Phosphorsäure und durch die kleinste Menge einiger brennbarer Körper, wie Kalium, Dampf von Aether und ätherischen Oelen, die Eigenschaft selbstentzündlich zu sein benommen werden kann, und dass sich dem nicht selbstentzündlichen Gase die Eigenschaft selbstentzündlich zu werden, durch Hinzufügung einer kleinen, zwischen $^1/_{1000}$ bis $^1/_{10000}$ des Volums des Gases schwankenden Menge von salpetrigen Dämpfen ertheilen lässt. Das beim Uebergiessen von Zink mit (stickstoffoxydhaltiger) verdünnter Schwefelsäure zuerst entweichende Wasserstoffgas enthält bisweilen genug Untersalpetersäuredampf, um das Phosphorwasserstoffgas, zu dem man es giebt, selbstentzündlich zu machen. Das mittelst Kalk und Phosphor dargestellte selbstentzündliche Gas kann

natürlich keinen Untersalpetersäuredampf enthalten, aber es kann, nach Graham, möglicherweise eine Spur einer correspondirenden und ähnlich wirkenden Verbindung des Phosphors mit Sauerstoff enthalten, wenn eine solche existirt.

Bald nach der Veröffentlichung der Resultate von Graham's Arbeit unterzog sich Leverrier der Untersuchung des Phosphorwasserstoffgases. Er fand, dass die gelbe Substanz, welche das selbstentzündliche Gas beim Aufbewahren im zerstreuten Lichte absetzt, und nach dessen Ablagerung es die Selbstentzündlickeit verloren hat, keineswegs Phosphor, sondern ein starrer Phosphorwasserstoff ist, für welchen er die Formel: HP ermittelte. Die Selbstentzündlichkeit des Gases leitete er von dem Vorkommen einer geringen Menge eines anderen sehr entzündlichen, nach der Formel: H_2P zusammengesetzten, Phosphorwasserstoffs ab, welcher durch Einwirkung von Licht in H_3P und HP (den starren Phosphorwasserstoff) zerfalle, wonach dann das rückbleibende Phosphorwasserstoffgas der Selbstentzündlichkeit beraubt sei.

Die später von Paul Thénard angestellten Untersuchungen haben im Allgemeinen die Vermuthungen Leverrier's vollkommen gerechtfertigt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, S. 27). Es gelang demselben in der That, aus dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgase, indem er dasselbe durch Uförmige Röhren leitete, welche unter — 10° C. erkältet waren, einen farblosen flüssigen Phosphorwasserstoff abzuscheiden, welcher sich in Berührung mit der Luft mit Heftigkeit entzündet und mit dem lebhaftesten Glanze verbrennt, und welcher im Sonnenlichte unter Explosion in Phosphorwasserstoffgas und in einen gelben starren Phosphorwasserstoff zerfällt. Für diesen flüssigen Phosphorwasserstoff fand er die Formel: H_2P, für den gelben starren Phosphorwasserstoff die Formel: HP_2; das Zerfallen des erstern in den letztern und in Phosphorwasserstoffgas lässt sich daher durch folgende Gleichung darstellen: $5 H_2P$ geben HP_2 und $3 H_3P$.

Verchiedene Körper beschleunigen dies Zerfallen, woraus sich die von Graham beobachtete Wirkung verschiedener Körper, dem selbstentzündlichen Gase die Selbstentzündlickeit zu nehmen, erklären lässt. Die Fähigkeit der salpetrigen Dämpfe, das Gas 'entzündlich zu machen, kann nun entweder durch Bildung des flüssigen Phosphorwasserstoffs, in Folge theilweiser Oxydation von Wasserstoff, erklärt werden, oder muss auf einer noch ungekannten Wirkung dieser Dämpfe beruhen. Bonet y Bonfill bestreitet wegen dieser Wirkung der salpetrigen Säure noch immer die Richtigkeit von Thénards Ansicht (Journal für prakt. Chemie, Bd. 54, S. 247).

Dass, wie H. Rose beobachtet hat, die Verbindung des Phosphorwasserstoffs mit Zinnchlorid oder mit ähnlichen Chloriden, durch Wasser unter Entwickelung von selbstentzündlichem, durch Ammoniakflüssigkeit unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Gase zersetzt wird, ist nach P. Thénard einzig und allein in der Verschiedenheit der Tempe-

ratur begründet, welche bei der Zersetzung stattfindet. Das ganz von flüssigem Phosphorwasserstoff befreite Phosphorwasserstoffgas entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst, aber schon bei 100° C. entzündet es sich von selbst. Wenn daher das Gas bei einem Zersetzungsprocesse sich bildet, bei welchem die Temperatur hinreichend hoch ist, so wird es sich, sobald es an die Luft kommt, entzünden. Das ist nun bei der fraglichen Zersetzung der Verbindungen von Zinnchlorid und Titanchlorid mit Phosphorwasserstoffgas durch Ammoniakflüssigkeit der Fall, das Gemisch erhitzt sich und dadurch allein wird das Gas selbstentzündlich. Erkaltet man dasselbe einen Augenblick, indem man die Zersetzung über Quecksilber vornimmt, so hat es aufgehört, selbstentzündlich zu sein. Bringt man im anderen Falle viel Phosphorwasserstoff-Chlorid mit wenig Wasser zusammen, so erhitzt sich das Gemisch so stark, dass das entweichende Gas lebhaft verbrennt.

Flüssiger Phosphorwasserstoff. — Formel: H_2P. — In 100: Wasserstoff 6,06, Phosphor 93,94. —

Die Darstellung und die Eigenschaften dieses von P. Thénard entdeckten Phosphorwasserstoffs sind im Allgemeinen schon im Vorhergehenden mitgetheilt worden. Man erhält ihn, indem man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch eine Uförmige, in einer Kältemischung stehende Röhre gehen lässt. Zur Entwickelung des Gases wird Phosphorcalcium in dem oben Seite 562 beschriebenen Apparate (der Waschflasche) zersetzt. Thénard erhielt aus 30 bis 40 Gr.m Phosphorcalcium bis zu 2 Gramm flüssigen Phosphorwasserstoff. Es ist schon Seite 563 angegeben, dass nach Thénard bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch Wasser anfangs nur flüssiger Phosphorwasserstoff entsteht: Ca_2P und $2HO$ geben $2CaO$ und H_2P, dass aber der grösste Theil davon sogleich in Phosphorwasserstoffgas und starren Phosphorwasserstoff zerfällt, nur ein Theil jenem beigemengt bleibt und dasselbe selbstentzündlich macht.

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist farblos und besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Er wird bei — 10°C. noch nicht fest; bei + 30 bis 40° C. scheint er sich unter Zersetzung zu verflüchtigen. Von Wasser wird er nicht gelöst. Alkohol und Terpentinöl scheinen ihn zu lösen, aber er zersetzt sich sehr schnell in der Lösung. An der Luft verbrennt er mit intensiv weisser Flamme unter Verbreitung dichter weisser Dämpfe. Durch Licht wird er in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zerlegt. Eine äusserst geringe Menge davon zu nichtselbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas oder zu Wasserstoffgas gebracht macht diese selbstentzündlich.

Von Wasserstoffsuperoxyd und vielen anderen Substanzen wird der flüssige Phosphorwasserstoff durch Contact in gasförmigen und starren Phosphorwasserstoff zersetzt; ein Cubikcentimeter Salzsäuregas kann z. B. jede beliebige Menge desselben zerlegen. Daher erhält man kein selbst-

entzündliches Phosphorwasserstoffgas, wenn man Phosphorcalcium, anstatt durch Wasser, durch concentrirte Salzsäure zerlegt und lässt man zu selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase eine kleine Menge mit Kohlensäure verdünnter Luft hinzutreten, so setzt sich augenblicklich starrer Phosphorwasserstoff ab und das Gas ist dann nicht mehr selbstentzündlich. Der Sauerstoff der Luft wird aber unverändert wieder gefunden. Pelouze meint, dass möglicherweise die Wärme, welche entsteht, wenn diese Zersetzung an der Luft erfolgt, die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases sein könne.

Die Zusammensetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs wurde von P. Thénard durch Zersetzung desselben in einer graduirten, mit Quecksilber gefüllten Glocke durch den Einfluss von Wärme und der Sonnenstrahlen ermittelt. 100 flüssiger Phosphorwasserstoff gaben im Mittel 61,8 gasförmigen und 38,2 starren Phosphorwasserstoff, was auf 3 Aeq. Phosphorwasserstoffgas 1 Aeq. starrer Phosphorwasserstoff beträgt: $3 H_3 P$ und $HP_2 = 5 H_2 P$ (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, Seite 36).

Starrer Phosphorwasserstoff. Formel: HP_2. — In 100 Wasserstoff 1,6, Phosphor 98,4. Die bei dem Phosphorwasserstoffgase und dem flüssigen Phosphorwasserstoffe oft erwähnte gelbe Substanz, welche sich aus feuchtem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgase im Lichte absetzt und welche bei der Darstellung des Phosphorwasserstoffgases fast immer gleichzeitig auftritt, ist eine phosphorreichere Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff. Rose beobachtete dieselbe zuerst bei der Zersetzung von Phosphorkalium durch Wasser und Magnus ermittelte ihre Bestandtheile. Leverrier erhielt sie aus Phosphorwasserstoffgas, indem er demselben durch Chlor einen Theil des Wasserstoffs entzog. Man darf das Chlorgas nicht direct zu dem Phosphorwasserstoff treten lassen, weil dann das Chlor gleichzeitig an beide Bestandtheile desselben tritt, sondern man muss das Chlorgas durch ein unwirksames Gas, durch Kohlensäuregas, verdünnen. Wegen der feinen Zertheilung, in welcher sich die Verbindung in diesem Falle abscheidet, ist sie indess kaum zu sammeln.

Am bequemsten erhält man den starren Phosphorwasserstoff, nach P. Thénard, dadurch, dass man Phosphorcalcium mit concentrirter Salzsäure, in der Wärme bei Ausschluss der Luft behandelt oder dass man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas in Salzsäure leitet. Er scheidet sich dabei aus, wird dann mit kaltem Wasser abgewaschen und schnell unter der Luftpumpe getrocknet.

Der starre Phosphorwasserstoff ist frisch bereitet ein gelbes flockiges Pulver. Am Lichte wird er orangegelb (Thénard). Er ist geruchlos (Thénard) oder riecht schwach nach Phosphor (Leverrier) und besitzt keinen Geschmack. Er lässt sich trocken auf 140 bis 150° C. erhitzen, ohne sich zu entzünden, bei 200° entzündet er sich, eben so durch den Schlag mit einem Hammer. In trockener Luft bleibt er bei

gewöhnlicher Temperatur unverändert, in feuchter zersetzt er sich allmälig, besonders im Sonnenlichte, der Phosphor oxydirt sich und es wird Wasserstoff frei. In Kohlensäure giebt er bei 150° C. kein Wasserstoffgas aus, in höherer Temperatur zerfällt er, nach Leverrier, in seine Bestandtheile. Nach Thénard giebt er bei der Destillation in Wasserstoffgas gasförmigen Phosphorwasserstoff. Chlor giebt Salzsäure und Chlorphosphor damit, concentrirte Salpetersäure oxydirt ihn unter Entzündung, verdünnte Säure löst ihn bei 30 bis 40° C. auf. Weigeistige Kalilösung löst ihn unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas und etwas freiem Wasserstoff; aus der entstehenden rothen Lösung fällt Wasser Leverrier's gelbes Phosphoroxydhydrat (P. Thénard). Aus Lösungen der Kupfersalze, Silbersalze u. s. w. fällt er phosphorreichere Phosphorete als das Phosphorwasserstoffgas fällt (Leverrier). Mit chlorsaurem Kali, mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd, oft selbst mit Kupferoxyd, explodirt er heftig durch Schlag oder Erwärmen.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung wurde von P. Thénard eine gewogene Menge desselben in einer Platinschale bei Gegenwart einer gewogenen Menge von reinem Bleioxyd oxydirt und der Rückstand, das Gemenge von phosphorsaurem Bleioxyd und Bleioxyd, gewogen. Aus der so gefundenen Menge von Phosphorsäure wurde die Menge des Phosphors berechnet. 100 starrer Phosphorwasserstoff enthielten hiernach 98,58 Phosphor, also 1,42 Wasserstoff. Zur directen Bestimmung des Wasserstoffs wurde die Verbindung durch glühendes Kupfer zersetzt und das auftretende Wasserstoffgas gemessen. Es wurden 1,6 Procent Wasserstoff erhalten (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55. S. 88).

Schwefelphosphor.

Die Wissenschaft verdankt Berzelius eine ausgezeichnete Arbeit über die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel. Diese Arbeit hat das Verhalten des Schwefels gegen Phosphor in das klarste Licht gesetzt und die Verbindungen, welche beide Körper mit einander eingehen können, so nach allen Richtungen hin erörtert, dass dieselben in mancher Hinsicht nunmehr besser gekannt sind als die Säuren des Phosphors, während vorher nur wenige und mangelhafte Angaben darüber vorhanden waren.

Man wusste, dass sich Phosphor und Schwefel in jedem Verhältnisse mit einander zusammenschmelzen lassen und dass dabei eine äusserst heftige Explosion stattfinden kann. Um diese zu verhüten, wurde vorgeschrieben, den Phosphor unter Wasser oder unter Steinöl zu schmelzen, den Schwefel in kleinen Antheilen zuzusetzen, und dabei die Temperatur nicht über 70° C. zu steigern, weil sonst, wie man meinte, bei vorhandener Feuchtigkeit, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure auf Kosten der Bestandtheile des Wassers unter heftiger Explosion sich bildeten.

Die auf diese Weise erhaltenen Gemische von Phosphor und Schwe-

fel entzünden sich sämmtlich leichter als Phosphor und sind durch Leichtschmelzbarkeit ausgezeichnet, was die folgende Tabelle darthut.

						Schmelzpunkt.
1	Theil	Phosphor	9	Theile	Schwefel	+ 25° C.
1	„	„	18	„	„	+ 15° C.
2	„	„	1	„	„	+ 10° C.
1	„	„	1	„	„	+ 5° C.

Mitscherlich fand, dass aus einem phosphorreichen Gemische dieser Art sich Phosphor in Krystallen ausscheidet und man wusste auch, dass ein schwefelreiches Gemisch Krystalle giebt, welches man für Schwefel nahm, bis Dupré, der sie aus einem Gemische von 1 Thl. Schwefel und $1^1/_2$ Thl. Phosphor erhielt, bewies, dass sie eine Verbindung von Schwefel mit Phosphor sind. Er fand darin auf 1 Aeq. Phosphor 6 Aeq. Schwefel, und in dem flüssigen Theile, aus welchem sich die Krystalle abgeschieden hatten, auf 1 Aeq. Phosphor 1 Aeq. Schwefel.

Bei mehrtägiger Digestion von Phosphor mit einem geistigen Auszuge des Kali-Hepar, welcher Kaliumsupersulfuret enthält, bildet sich, nach Böttger, ein farbloser flüssiger Schwefelphosphor, der von dem gleichzeitig entstehenden, in Weingeist unlöslichen Salze durch Abwaschen mit ausgekochtem Wasser befreit werden kann, und durch wechselseitige Zersetzung von Phosphorsuperchlorür und Schwefelwasserstoff erhielt Serullas ein der phosphorigen Säure entsprechendes phosphoriges Sulfid, oder Phosphorsupersulfür als eine citronengelbe, nicht krystallinische Masse.

Berzelius hat nun gefunden, dass der Phosphor in seinem Verhalten zum Schwefel ganz sein Verhalten zum Sauerstoff nachahmt, dass er mit Schwefel Verbindungen bildet, welche dem Phosphoroxyd, der unterphosphorigen Säure, der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure proportional zusammengesetzt sind, und er hat zugleich nachgewiesen, dass mehrere dieser Verbindungen in zwei ungleichen isomeren Modificationen erhalten werden können, welche resp. dem Phosphor in dem gewöhnlichen leichtentzündlichen Zustande und in dem rothen Zustande, in der er durch Einwirkung von Licht versetzt wird, entsprechen. Die niedrigen Schwefelverbindungen entstehen, wie die analogen Sauerstoffverbindungen, beim Zusammenbringen von Phosphor und Schwefel in den betreffenden Verhältnissen bei wenig erhöhter Temperatur, nämlich bei Temperaturen, die zwischen dem Schmelzpunkte des Phosphors und 100° C. liegen, ohne dass besondere Wärmeentwickelung bei der Vereinigung stattfindet. Aber welcher Ueberschuss an Schwefel auch gegeben werden mag, niemals bildet sich auf diese Weise ein der phosphorigen Säure oder Phosphorsäure proportionales phosphoriges Sulfid oder Phosphorsulfid, sondern es theilt sich die bei 100° C. flüssige Verbindung beim Erkalten in ein Supersulfuret, welches krystallisirt und welches das von Dupré beobachtete ist, und in flüssiges unterphosphoriges Sulfid: PS. Erhitzt man

dagegen den Phosphor mit einem Ueberschusse an Schwefel stärker, so schmelzen sie anfangs zusammen und darauf verbrennt der Phosphor, wenn die Temperatur bis auf eine gewisse Gradezahl über 100° C. gestiegen ist, auf Kosten des Schwefels, auch im luftleeren Raume unter intensiver Feuer-Erscheinung und unter einer so gewaltsamen Explosion, dass das Gefäss zertrümmert wird. Dies die Ursache der schon oben erwähnten längst bekannten heftigen Explosion beim Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel. Unter 100° C. findet, nach Berzelius' Erfahrung, diese heftige Verbrennung des Phosphors durch Schwefel nicht Statt. In dem Folgenden sollen die Einzelheiten von Berzelius' Versuchen (Annalen der Chemie und Pharmacie. 1843. Bd. 46, S. 129 u. f.) so kurz es sich thun lässt, mitgetheilt werden.

Phosphorsulfuret (Phosphorsulfid): P_2S. Aequivalent: 975 oder 78. — In 100: Phosphor 79,5, Schwefel 20,5. — Man erhält dasselbe durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. Phosphor und 1 Aeq. Schwefel bei 60° C. im Wasserbade. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur farblos, wasserhell, bricht das Licht stark. Bei 0° erstarrt es noch nicht, aber etwas mehr erkältet bildet es ein Gewebe von weissen, halbdurchsichtigen, mikroskopischen Krystallen. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas lässt es sich destilliren, der Dampf ist farblos, das Detsillat haftet nicht am Glase, sondern fliesst in abgerundeten Massen wie Oel in Wasser. Es ist die Verbindung, welche Böttger auf oben beschriebene Weise mit Kali-Hepar darstellte. An der Luft raucht es und der Phosphor oxydirt sich zu phosphoriger Säure, während der Schwefelgehalt immer zunimmt. Es entzündet sich leicht an der Luft, besonders wenn es von einem porösen Körper eingezogen wird. Unter ausgekochtem Wasser lässt es sich aufbewahren, in lufthaltigem Wasser oxydirt sich der Phosphor auf Kosten der Luft zu Phosphorsäure. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Schwefelwasserstoff, jedoch erfolgt die Zersetzung sehr langsam. Alkohol und Aether lösen es nicht auf, werden aber dadurch allmälig verändert. Fette und flüchtige Oele lösen es in geringer Menge, die Lösung leuchtet im Dunkeln. Schwefelkalium, KaS, zersetzt es, es nimmt den Schwefel auf und hinterlässt Phosphor. Mit einer Lösung von Kali- oder Natron-Hydrat digerirt wird der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs, sowohl des Wassers als auch des Alkalis zu Phosphorsäure oxydirt, während sich der Wasserstoff des Wassers und das Metall des Alkalis mit Schwefel vereinigen, so dass also als Endresultat der Einwirkung phosphorsaures Alkali, Alkalisulfhydrat und ein Polysulfuret des Alkalimetalls in der Flüssigkeit erhalten werden, während reiner Phosphor noch übrig bleibt. Es löst in der Wärme (50° C.) Phosphor auf, beim Erkalten der Lösung bis auf + 30° scheidet sich aber der aufgelöste Phosphor in Krystallen aus.

Unter Umständen tritt das Phosphorsulfuret in einem von dem eben beschriebenen ganz abweichenden Zustande, nämlich als ein pulveriger rother Körper auf. Da das unterphosphorige Sulfid das Mittel

abgiebt, es in diesem Zustande zu erhalten, so wird es am zweckmässigsten sein, vorher dies zu betrachten.

Unterphosphoriges Sulfid (sulfunterphosphorige Säure, sulfhypophosphorige Säure). — Formel: PS. — Aequivalent: 587,5 oder 47. — In 100: Phosphor 66, Schwefel 34. — Das der unterphosphorigen Säure entsprechende Sulfid wird erhalten, wenn man auf die beim Sulfuret beschriebene Weise 1 Aeq. Phosphor und 1 Aequivalent Schwefel zusammenschmilzt. Es ist ein klares, hellgelbes, schwerflüssiges Liquidum, welches das Licht stark bricht. Eine geringe Menge von Phosphoroxyd, die sich bei der Bereitung meistens bildet, und die es trübt, setzt sich nur sehr langsam ab, und kann schneller dadurch entfernt werden, dass man es in Wasser, aus einer zur feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre, unter dem Drucke einer höhern Wassersäule, ausfliessen lässt. Es besitzt einen höchst widrigen Geruch, gleichzeitig nach Chlorschwefel und phosphoriger Säure, welche letztere an der Luft rauchförmig von demselben aufsteigt. In sauerstofffreier Luft lässt es sich unverändert destilliren. Der Dampf ist farblos. Das Destillat ist klar, blassgelb, durchsichtig. Bei einer Temperatur, welche das Sulfuret zum Erstarren bringt, bleibt es noch flüssig, stärker erkältet, erstarrt es aber zu einem Gewebe von kleinen farblosen Krystallen. Es entzündet sich nicht von selbst, wenn man es auf einen festen Körper fallen lässt. Wird es aber von einem porösen Körper eingesogen, so entzündet es sich früher oder später. Bei wenig erhöhter Temperatur erfolgt die Entzündung sehr leicht. Es brennt mit leuchtender Phosphorflamme und dickem Rauche. In feuchter Luft dunstet es ab und die Dämpfe werden zu Phosphorsäure und Schwefelsäure oxydirt. Der Einwirkung trockner Luft längere Zeit hindurch in einem Gefässe ausgesetzt, welches nur langsamen Wechsel der Luft gestattet, z. B. in einer lose mit einem Korke verstopften Röhre oder Flasche, bildet sich phosphorige Säure und eine braune Substanz, welche eine Verbindung von Schwefelsäure und Phosphorsäure mit Phosphoroxyd ist (Seite 506) und es scheiden sich Krystalle von Phosphorsupersulfuret aus. Beim Oeffnen des Gefässes entzündet sich die phosphorige Säure; füllt man dasselbe sogleich mit Wasser, so zerfällt die braune Verbindung in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Phosphoroxydhydrat, das sich beim Erwärmen bis 80° C. leicht und vollständig absetzt.

Unter ausgekochtem Wasser lässt sich das unterphosphorige Sulfid bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit aufbewahren, ohne dass das Wasser trübe wird, in lufthaltigem Wasser erfolgt Ausscheidung von fein zertheiltem Schwefel, welcher das Wasser trübt. Gegen Alkohol, Aether und Oel verhält es sich wie das Sulfuret, und eben so wird es wie dies durch Alkalihydrate unter Bildung von phosphorsaurem Alkali, Alkalisulfhydrat und Alkalimetallpolysulfuret mit Rücklassung von ein wenig Phosphor zersetzt. Schwefelkalium, KaS, entzieht ihm ebenfalls Schwefel. Mit Auflösungen von Metallsalzen, theils in Wasser, theils in Am-

moniak, giebt es sehr langsam Fällungen, die aus einem Schwefelmetall bestehen, verbunden mit mehr oder weniger unterphosphorigem Sulfid, aber stets in unbestimmtem Verhältnisse, weil die gebildete Verbindung allmälig wieder durch die umgebende Metalllösung zersetzt wird, während sich der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxyds oxydirt. Mit den Salzen der leichter reducirbaren Metalloxyde werden nur Schwefelmetalle erhalten. In einer Auflösung von Kupferchlorür in Aetzammoniakflüssigkeit z. B. entsteht ein rothbrauner, in einer Auflösung von Kupferchlorid-Ammoniak ein schwarzbrauner Niederschlag von Sulfophosphit, in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak ein schwarzgrauer Niederschlag, welcher grösstentheils aus Schwefelsilber besteht.

Auf trocknem Wege verbindet sich indess das unterphosphorige Sulfid sehr leicht mit Schwefelmetallen zu Sulfohypophosphiten, aber es geht dabei in eine andere Modification über, welche der vorhin erwähnten andern Modification des Sulfurets entspricht. Von beiden soll in dem Folgenden die Rede sein.

Phosphorsulfuret in der rothen Modification. Zur Darstellung dieser Modification des Phosphorsulfurets wird nach Berzelius auf folgende Weise operirt. Man bringt in ein 6 — 8 Zoll langes Glasrohr eine 2 Zoll hohe Schicht wasserfreies kohlensaures Natron, tropft auf dasselbe flüssiges unterphosphoriges Sulfid, so dass es davon gelinde durchfeuchtet wird, verschliesst die Röhre mit einem Korke, durch welchen ein enges Glasrohr geht, um entwickeltes Gas abzuleiten, setzt sie in eine Sandkapelle, so dass der Sand die Salzmasse etwas überragt, und erhält sie längere Zeit hindurch bei einer Temperatur, durch welche Wasser, das sich in einem neben die Röhre gestellten Gefässe befindet, im Sieden bleibt. Der Inhalt der Röhre färbt sich zuerst, ohne zu schmelzen, gelb, dann röthet er sich am Boden und diese Röthung verbreitet sich immer mehr und mehr nach oben hin. Oben auf die Salzmasse legt sich ein weisses selbstentzündliches Sublimat von phosphoriger Säure, gebildet auf Kosten des Sauerstoffs der Luft. Sobald man bemerkt, dass die Röthung nicht weiter hinausschreitet, nimmt man die Röhre aus dem Sande und lässt sie völlig erkalten. Mittelst einer scharfen Feile macht man dann, ein Paar Linien unterhalb der obern Grenze des Rothen, einen Feilstrich, bricht die Röhre an dieser Stelle durch und wirft schnell die Stücke in Wasser, jedes in ein besonderes Gefäss, um die Entzündung, welche bei Berührung der Masse mit der Luft stattfindet, zu löschen. Aus der rothen Masse löst das Wasser Natriumsulfophosphit und ausserdem phosphorsaures und kohlensaures Natron auf und es bleibt ein rothes Pulver zurück, welches mit ausgekochtem und und wieder erkaltetem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Filtrum, dass man auf Fliesspapier legt, an der Luft getrocknet wird. Dies ist die rothe Modification des Phosphorsulfurets. Man muss sich hüten, dass demselben die geringste Spur von unverändertem flüssigem unterphospho-

rigem Sulfid beigemengt ist, weil es sich sonst beim Trocknen ohnfehlbar entzündet. War es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet, so entzündet es sich, auch wenn es frei von unterphosphorigem Sulfid ist, sehr leicht bei Zutritt von Luft, wahrscheinlich in Folge der Wärmeentwickelung, durch Condensation von Wasserdampf.

Bei Einwirkung von Hitze auf das Gemenge von kohlensaurem Natron und unterphosphorigem Sulfid entstehen also Natriumsulfophosphit und Phosphorsulfuret und letzteres tritt dabei in der rothen Modification auf. Ist die Menge des unterphosphorigen Sulfids zu geringe, so erhält man Phosphor, und ist sie zu gross, so bekommt man andere rothe Verbindungen, die weniger Phosphor enthalten. Es ist daher nöthig, dass die Quantität innerhalb gewisser Grenzen liege, vor Allem aber, dass unterphosphoriges Sulfid nicht im Ueberschuss vorhanden sei. Steigt bei der Bereitung die Hitze zu hoch, so schwärzt sich die Masse, der Phosphor reducirt die Kohlensäure, und es bildet sich phosphorhaltige Kohle, gemengt mit phosphorsaurem und metaphosphorsaurem Natron, so wie die höchste Schwefiungsstufe des Natrons.

Das rothe Phosphorsulfuret ist schön und tief zinnoberroth, höchst ähnlich dem auf trocknem Wege dargestellten Phosphoroxyde, aber reiner von Farbe. Es ist pulverförmig, zeigt unter dem Mikroskope glänzende Flächen, aber selbst das kleinste Korn ist undurchsichtig. Unter Wasser lässt es sich aufbewahren, es besitzt also nicht die grosse Neigung, sich zu oxydiren, welche das flüssige Sulfuret auszeichnet. Es hat weder Geruch noch Geschmack. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, bekommt es eine dunklere Farbe, wird zuletzt schwarzbraun oder schwarz, nimmt aber beim Erkalten die frühere Farbe wieder an. Es vermindert sich dabei unaufhörlich, indem es sich verflüchtigt und in der Vorlage verdichtet sich eine farblose Flüssigkeit, welche das flüssige Phosphorsulfuret ist. Durch die Verwandlung in Dampf ist es also aus der rothen Modification in die gewöhnliche übergegangen, aber dies geschieht nicht eher, als bei einer Temperatur, die den Siedpunkt der letztern übersteigt. Salpetersäure von 1,22 specifischem Gewichte wirkt anfänglich nicht darauf, aber nach kürzerer oder längerer Zeit löst es sich plötzlich mit äusserster Heftigkeit; verdünnte Säure greift es erst in der Wärme an.

Unterphosphoriges Sulfid in der rothen Modification. Es ist oben gesagt worden, dass sich das unterphosphorige Sulfid auf nassem Wege nicht gut mit Schwefelmetallen zu Sulfohypophosphiten vereinigen lasse, dass aber die Vereinigung auf trocknem Wege mit Leichtigkeit erfolge, wobei indess das Sulfid in eine andere Modification übergehe. Wenn man nun ein auf trocknem Wege dargestelltes Sulfohypophosphit, wozu sich am besten nach Berzelius das Mangansulfohypophosphit eignet, mit Salzsäure übergiesst, so wird das Schwefelmangan unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt und das unterphosphorige Sulfid in der rothen Modification abgeschieden. Die

Darstellung des Mangansulfohypophosphits ist auf folgende Weise vorzunehmen. Man fällt ein Manganoxydulsalz mit Schwefelammonium, wäscht den Niederschlag gut aus, trochnet ihn und erhitzt ihn gelinde in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas, so lange als Wasser und Schwefel davon abgehen, worauf man ihn in dem Gasstrome erkalten lässt. Das so in porösen Klumpen erhaltene Schwefelmangan bringt man in die mittlere von drei Kugeln, die in einer Entfernung von einem halben Zoll von einander an einer Glasröhre ausgeblasen sind, und durchfeuchtet es in derselben mittelst einer Pipette mit flüssigem unterphosphorigem Sulfid. Man befestigt die Kugelröhre hierauf sofort an einer Chlorcalciumröhre, welche mit einem Wasserstoffgas-Entwickelungs-Apparate in Verbindung steht, um die Luft so schnell als möglich durch Wasserstoffgas zu verdrängen, und erwärmt alsdann die mittlere Kugel äusserst gelinde mit einer Spirituslampe, worauf die Vereinigung des unterphosphorigen Sulfids mit dem Schwefelmangan unter solcher Wärmeentwickelung erfolgt, dass ein Ueberschuss des erstern mit fast gleicher Heftigkeit in beide Seitenkugeln getrieben wird. Durch anhaltendes aber sehr gelindes Erwärmen der dem Chlorcalciumrohre zunächst befindlichen Kugel treibt man das unterphosphorige Sulfid in die mittlere Kugel und aus dieser dann auf gleiche Weise in die letzte. Nachdem aus der ersten und zweiten Kugel jede Spur des Sulfids entfernt ist, lässt man das entstandene gelbgrüne Mangansulphohypophosphit in dem Gasstrome erkalten. Aus der Kugel genommen, wird es dann, wie oben gesagt, durch Uebergiessen mit Salzsäure zersetzt, und das abgeschiedene rothe unterphosphorige Sulfid, nach dem Auswaschen, an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet.

Das rothe unterphosphorige Sulfid hat trocken eine schöne und reine pomeranzenrothe Farbe, in welcher jedoch das Gelbe vorherrschend ist. Es gleicht dem auf nassem Wege gebildeten Phosphoroxyde so sehr, dass es im Ansehen nicht davon zu unterscheiden ist. Es hat weder Geruch noch Geschmack, hält sich an der Luft und unter Wasser und Alkohol unverändert. Beim Erwärmen wird es dunkler, fast schwarz, beim Erkalten kehrt die frühere Farbe wieder zurück. In einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre der trocknen Destillation unterworfen, giebt es als Destillat flüssiges unterphosphoriges Sulfid. An der Luft entzündet es sich erst bei einer Temperatur, welche $+ 100^0$ nahe kommt, es brennt dann mit klarer Phosphorflamme. Verdünnte Kalilauge wirkt wenig darauf. Mit concentrirter Kalilauge übergossen, entwickelt es langsam Phosphorwasserstoffgas, das nicht selbstentzündlich ist. In der Wärme mit Kalilauge behandelt giebt es dieselben Producte, welche das flüssige Sulfid giebt. Von Aetzammoniak wird es sehr schwierig zu einer gelben Lösung aufgenommen.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass das flüssige Phosphorsulfuret und unterphosphorige Sulfid den Phosphor in der gewöhnlichen leicht entzündlichen Modification enthalten, das rothe Phosphorsulfuret und

unterphosphorige Sulfid aber in der rothen minder leicht entzündlichen Modification, in welche er durch Einwirkung von Licht verwandelt wird.

Phosphorsupersulfuret. Weil die dem Phosphoroxyde und der unterphosphorigen Säure entsprechenden Schwefelverbindungen des Phosphors so leicht durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel in den erforderlichen Verhältnissen erhalten werden können, so lag es sehr nahe zu versuchen, ob nicht auch die der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure proportionalen Sulfide des Phosphors auf diesem Wege sich bilden können. Die Versuche haben Berzelius, wie schon im Allgemeinen Seite 570 mitgetheilt worden ist, ein verneinendes Resultat gegeben. Aus der durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Phosphor und 8 Aeq. Schwefel im Wasserbade entstehenden Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten die gelben Krystalle ab, von denen schon Dupré gezeigt hat, dass sie eine Verbindung von Phosphor mit Schwefel, ein Phosphorsupersulfuret, sind; die Mutterlauge ist unterphosphoriges Sulfid. Die durch Zusammenschmelzen von 1 Aequivalent Phosphor mit 5 Aeq. Schwefel erhaltene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten ganz zu einem Gewebe von denselben Krystallen, deren Mutterlauge wiederum unterphosphoriges Sulfid ist, und löst man Schwefel in unterphosphorigem Sulfide bei 60° C. auf, so erhält man beim Abkühlen ebenfalls die gelben Krystalle und zwar sehr schön ausgebildet, wenn die Menge des aufgelösten Schwefels gering war. Auf angegebenem Wege resultiren daher stets nur Gemenge von unterphosphorigem Sulfid und Phosphorsupersulfuret, aus denen das letztere beim Erkalten krystallisirt sich abscheidet.

Die Krystalle des Phosphorsupersulfurets sind den Krystallen des Schwefels, wie sie sich aus einer Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff abscheiden, sehr ähnlich, und wurden früher für Schwefelkrystalle gehalten (Seite 570), aber sie besitzen einen Reichthum an Facetten und zeigen Blätterdurchgänge. Die Mutterlauge hängt ihnen hartnäckig an und in Folge davon rauchen sie an der Luft, und sie scheinen damit durchdrungen zu sein, weil auch frisch gesprengte Flächen rauchen. Sie können davon befreit werden, indem man sie, zerstückt, auf Fliesspapier unter einer Glasglocke neben einem Schälchen Wasser stehen lässt, bis der Geruch nach unterphosphorigem Sulfid ganz verschwunden ist. Um der Luft den Zutritt zu gestatten, schiebt man unter den Rand der Glocke einen kleinen Holzkeil. Das unterphosphorige Sulfid wird sehr langsam zersetzt, es entstehen Phosphorsäure und Schwefelsäure, von denen das Supersulfuret durch Waschen mit Wasser leicht zu befreien ist. Das so gereinigte Supersulfuret hält sich an der Luft unverändert, schmilzt beim Erhitzen, entzündet sich dann und brennt mit weissgelber Flamme. Es kann destillirt werden, aber sowohl das Destillat als auch das in der Retorte Zurückgebliebene bleibt lange Zeit in einem weichen Zustande, ähnlich dem, welchen der braune rasch abgekühlte Schwefel ($S\gamma$) zeigt. Enthalten die Krystalle unterphosphoriges

Sulfid, so kann bei der Destillation eine Explosion stattfinden in Folge der Bildung von phosphorigem Sulfid. Gegen die ätzenden Alkalien verhält sich das Supersulphuret wie ein Gemenge von unterphosphorigem Sulfid und Schwefel. Sie ziehen zuerst Schwefel aus und lassen unterphosphoriges Sulfid zurück, das dann auch, wie früher angegeben, zersetzt wird.

Die Analyse des Phosphorsupersulfurets hat Berzelius ein Resultat gegeben, welches sehr abweicht von dem Resultate, das Dupré erhielt. Berzelius fand nämlich, dass es nicht nach der Formel: PS_6, sondern nach der Formel: PS_{12} zusammengesetzt ist, nach welcher es in 100 Thln. enthält: Phosphor 13,9 Schwefel 86,1.

Nachdem Berzelius ermittelt hatte, dass durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel im Wasserbade oder überhaupt bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur weder die der phosphorigen Säure noch die der Phosphorsäure proportionale Schwefelverbindung erhalten werden kann, sondern stets nur ein Gemenge von unterphosphorigem Sulfid und Phosphorsupersulfuret, versuchte er die Darstellung der fraglichen Verbindungen in höherer Temperatur. Das Resultat der Versuche war, dass bei dem Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel, besonders in dem Verhältnisse von 1 Aeq. Phosphor und 5 Aeq. Schwefel, und ebenso auch beim Erhitzen von unterphosphorigem Sulfid mit 4 Aeq. Schwefel, sobald die Temperatur eine gewisse Anzahl von Graden über 100° C. gestiegen ist, eine äusserst heftige Explosion stattfindet, gefährlich nicht allein wegen der Zertrümmerung der Gefässe, sondern auch wegen der Masse des umhergeschleuderten Feuers. Diese Explosion, welche schon früher wahrgenommen worden ist, und welche man, wie oben gesagt, auf Rechnung von Wasserzersetzung und plötzlicher Bildung von Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure schrieb, erfolgt auch, wenn Schwefel und Phosphor vollkommen trocken sind, und beruht in Wahrheit darauf, dass bei einer gewissen hohen Temperatur der Phosphor durch den Schwefel zu der der Phosphorsäure entsprechenden Schwefelverbindung verbrannt wird. Mit Hülfe der rothen Modification des unterphosphorigen Sulfids und der Sulfohypophosphite gelang es Berzelius endlich, beide in Rede stehenden Verbindungen darzustellen.

Phosphoriges Sulfid (Sulfophosphorige Säure, Phosphorsupersulfür). Formel: PS_3. — Aequivalent: 79 oder 987,5. — In 100: Phosphor 39,2, Schwefel 60,8. — Zur Darstellung des phosphorigen Sulfids mengt man das rothe unterphosphorige Sulfid mit der genau erforderlichen Quantität Schwefel (1 Aeq. desselben mit 2 Aeq. Schwefel), legt das Gemenge in eine kleine Retorte und erhitzt. In dem Augenblicke, wo die Vereinigung erfolgt, findet Wärmeentwickelung Statt, durch welche ein kleiner Theil der Masse mit Heftigkeit verflüchtigt wird. Darauf fliesst die Masse gleichförmig und sublimirt allmälig

in Gestalt einer nicht krystallinischen, blass citronengelben Substanz, welche grösstentheils durchsichtig ist.

Man erhält es auch durch Vermischen von 1 Aeq. Mangan-Sulfohypophosphit (Seite 575) mit 2 Aeq. Schwefel und Erhitzen des Gemisches in einer kleinen Retorte, am besten in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Es sublimirt, während Schwefelmangan zurückbleibt. Nimmt man ein Sulfohypophosphit, dessen Schwefelbase das unterphosphorige Sulfid nicht so leicht verliert, z. B. Silber-Sulfohypophosphit, so sublimirt die Hälfte des phosphorigen Sulfids und die andere Hälfte giebt neutrales Silber-Sulfophosphit. Dies gründet sich darauf, dass 1 Aeq. unterphosphoriges Sulfid (sulfhypophosphorige Säure) durch 1 Aeq. Schwefelbase gesättigt wird, während dagegen 2 Aeq. Schwefelbase erforderlich sind, um 1 Aeq. phosphoriges Sulfid zu sättigen, woraus folgt, dass 2 Aeq. Sulfohypophosphit 1 Aeq. Sulfophosphit und 1 Aeq. phosphoriges Sulfid hervorbringen.

Serullas hat das phosphorige Sulfid, wie früher erwähnt ist, auf eine ganz andere Weise, nämlich dadurch erhalten, dass er Phosphorsuperchlorür (PCl_3) der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzte, wodurch Salzsäure und phosphoriges Sulfid gebildet wurden.

Das phosphorige Sulfid ist blassgelb, geruchlos und geschmacklos und raucht nicht an der Luft. Es schmilzt leicht und sublimirt in niederer Temperatur als Schwefel. An der Luft erhitzt entzündet es sich und brennt mit Phosphorflamme. In feuchter Luft wird es sehr rasch zersetzt, es wird feucht, weich, röthet dann Lackmus sehr stark und schmeckt hepatisch bitter. Aetzende Alkalien, auch Ammoniak, lösen es leicht auf, die Lösung ist gelb und Säuren fällen aus derselben eine blasse, fast weisse, flockige Masse, die sich nach dem Aussüssen mit Wasser und Trocknen weniger schnell an der Luft zersetzt, als die geschmolzene und sublimirte Substanz. Berzelius lässt es unentschieden, ob dies die Folge eines veränderten Zustandes sei.

Die Sulfophosphite werden durch Erhitzen des Sulfohypophosphits mit der nöthigen Menge von Schwefel dargestellt; sie enthalten auf 1 Aeq. Sulfosäure 2 Aeq. Sulfobase (siehe oben).

Phosphorsulfid (Sulfophosphorsäure, Phosphorsupersulfid). — Formel: PS_5. — Aequivalent: 111 oder 1387,5. — In 100: Phosphor 27,9, Schwefel 72,1. — Das Phosphorsulfid bildet sich, wie oben angegeben, beim Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel in hoher Temperatur, unter äusserst heftiger Explosion. Die Gefährlichkeit dieser Explosion, so wie der Umstand, dass das Product zum grössten Theil umhergeschleudert wird, machen diese Methode der Gewinnung desselben unanwendbar.

Man erhält es auf demselben Wege, auf welchem das phosphorige Sulfid dargestellt wird, nämlich durch Erhitzen von 1 Aeq. rothem unterphosphorigen Sulfid mit 4 Aeq. Schwefel in einer sauerstofffreien Luft. Die Vereinigung erfolgt unter einer augenblicklichen Wärmeent-

Silbersulfohypophosphit giebt Silbersulfophosphit und die Hälfte Phosphorsulfid.

Das Phosphorsulfid ist blassgelb wie das phosphorige Sulfid, aber es krystallisirt. Es schmilzt und lässt sich destilliren. Geschmolzen ist es dunkel, wie Schwefel; beim langsamen Erkalten wird es krystallinisch; sein Siedepunkt liegt höher als der des Schwefels, der Dampf ist gelb. An der Luft erhitzt, entzündet er sich und brennt mit blasser Phosphorflamme und vielem Rauche. Durch feuchte Luft wird es fast eben so leicht zersetzt wie das phosphorige Sulfid und allmälig in eine Masse von weissem Schwefel, der mit flüssiger Phosphorsäure durchtränkt ist, verwandelt. Aetzende Alkalien lösen es äusserst leicht; die Lösung ist blassgelb und Säuren fällen daraus Schwefel unter Entweichen von Schwefelwasserstoff, so dass also das Phosphorsulfid im Augenblicke der Abscheidung das Wasser zersetzt. Die Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron lösen es bei niederer Temperatur unter Abscheidung von Schwefelflocken auf, aber bei 60° C. wird es davon vollständig aufgenommen unter Entwickelung von Kohlensäuregas; beim Kochen entweichen gleichzeitig Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas.

Mit den Sulfobasen giebt das Phosphorsulfid die Sulfophosphate; 1 Aeq. des Sulfids sättigt 2 Aeq. Sulphobase, was von Berzelius als eine Stütze für die Ansicht betrachtet wird, dass in den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure auf 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Base enthalten sind (Seite 532).

Chlorphosphor.

Mit Chlor verbindet sich der Phosphor sehr leicht direct; je nachdem der Phosphor oder das Chlor im Ueberschusse vorhanden ist, entsteht ein der phosphorigen Säure proportionales flüssiges Superchlorür oder ein der Phosphorsäure entsprechendes starres Superchlorid.

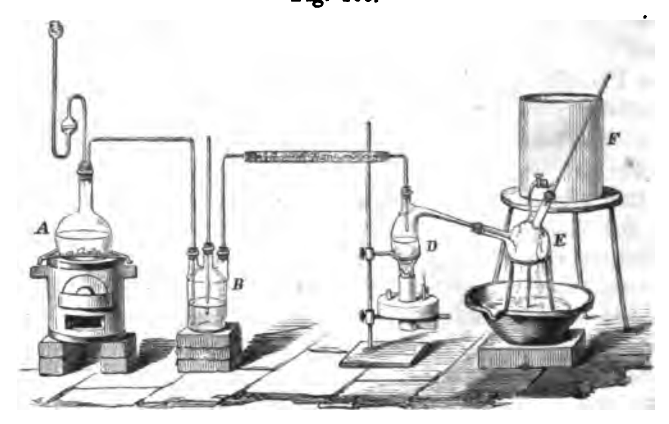
Phosphorsuperchlorür. — Formel: PCl_3. — Aequivalent 137,38 oder 1717,25. — In 100: Phosphor 22,5, Chlor 77,5.

Zur Darstellung des Phosphorsuperchlorürs wird im Allgemeinen operirt wie zur Darstellung des Schwefelchlorürs und auch derselbe Apparat benutzt (S. 429). Man bringt in die völlig trockne Retorte *D*, Fig. 160 a. f. S., abgetrockneten Phosphor und lässt das in dem Kolben *A* entwickelte, dann gewaschene und getrocknete Chlorgas langsam zu demselben treten. Die chemische Vereinigung erfolgt unter Lichtentwickelung *)

*) An der Mündung des Gasleitungsrohrs, durch welches das Chlor in die Retorte tritt, zeigt sich eine kleine grünliche Flamme; man hat gleichsam eine Verbrennung von Chlorgas in Phosphordampf.

und bedeutender Erhöhung der Temperatur und das Product destillirt in die trockne, abgekühlte Vorlage über. Es ist zweckmässig in die Re-

Fig. 160.



torte eine Schicht Sand zu schütten und auf diese den Phosphor zu legen, um sicherer das Zerspringen derselben zu verhüten. Wenn man, wie angegeben, das Chlorgas langsam zutreten lässt und wenn man die Retorte, nachdem die Luft durch das Chlorgas ausgetrieben ist, so stark erhitzt, dass das Chlorgas stets mit überschüssigem Phosphordampf zusammentrifft, so entsteht nur das flüssige Superchlorür, nichts von dem starren Superchlorid. Man unterbricht die Operation ehe der Phosphor ganz verschwunden ist. Das flüssige Product in der Vorlage enthält dann meistens etwas Phosphor in Auflösung, von welchem es durch Rectification bei gelinder Wärme befreit wird. Wenn, im Gegentheil, bei der Operation Chlorgas im Ueberschusse vorhanden ist, so bildet sich stets zugleich mehr oder weniger von dem starren Superchloride, das durch Digestion des Products mit Phosphor und nachfolgender Rectification beseitigt werden kann.

Lässt man über erhitztes Quecksilberchlorür ($Hg_2 Cl$) Phosphordampf gehen, so erhält man ebenfalls Phosphorsuperchlorür. Man bringt den trocknen Phosphor in das zugeschmolzene Ende einer liegenden Glasröhre, schiebt vor denselben kleine Stücken Quecksilberchlorür und setzt das offene Ende der Röhre mit einer gut abgekühlten Vorlage in Verbindung. Wenn alsdann zuerst das Quecksilberchlorür und hierauf der Phosphor erhitzt wird, so sammelt sich in der Vorlage die flüssige Verbindung, die durch Rectification von aufgelöstem Phosphor befreit werden muss.

Das Phosphorsuperchlorür ist eine wasserhelle dünnflüssige Flüssigkeit von 1,616 specif. Gew. bei 0° (Pierre). Es riecht eigenthümlich, der Chlorwasserstoffsäure ähnlich, in Folge der Zersetzung durch Feuchtigkeit (siehe unten). Bei 78° C. siedet es. Das specifische Gewicht des

Dampfes ist von Dumas 4,79 gefunden, woraus hervorgeht, dass 1 Vol. desselben aus $^1/_4$ Vol. Phosphordampf und $1^1/_2$ Vol. Chlorgas besteht, oder, was dasselbe, dass 1 Vol. Phosphordampf und 6 Vol. Chlorgas 4 Vol. des Superchlorürs geben:

1 Vol. Phosphordampf . . .	4,282
6 Vol. Chlorgas	14,700
4 Vol. Phosphorsuperchlorür	18,982

also berechnetes specifisches Gewicht: $\frac{18,982}{4} = 4,745.$

In der Weingeistflamme lässt sich das Superchlorür entzünden und verbrennt mit heller Phosphorflamme. Trocknes Lackmuspapier wird davon nicht geröthet. In Wasser sinkt es zuerst zu Boden, dann wird es aber dadurch zersetzt, indem Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure sich bilden (PCl_3 und $3HO$ geben: $3HCl$ und PO_3); es ist das Material für die Bereitung der wasserhaltigen phosphorigen Säure (Seite 510). In Folge der Zersetzung durch Wasser röthet es feuchtes Lackmuspapier und stösst es an der Luft, besonders wenn dieselbe feucht ist, weisse Nebel aus. Es löst Phosphor in grosser Menge auf.

Durch Chlorgas wird es in Superchlorid umgewandelt (siehe unten). Phosphorwasserstoff giebt damit Chlorwasserstoffsäure und gelben Phosphor, welcher sich am Lichte schnell röthet; Schwefelwasserstoff liefert Chlorwasserstoffsäure und Schwefelphosphor. Trocknes Ammoniakgas wird davon sehr begierig und unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung absorbirt, dass das Product der Reaction, das Phosphorsuperchlorür-Ammoniak wieder zersetzt werden kann. Die bei starker Erkältung entstehende Verbindung ist farblos und nach H. Rose nach der Formel: $5H_3N, PCl_3$, nach Perry nach der Formel: $4H_3N, PCl_3$ zusammengesetzt (siehe unten).

Die Zusammensetzung des Phosphorsuperchlorürs ergiebt sich aus der Menge der Chlorwasserstoffsäure, welche bei seiner Zersetzung durch Wasser auftritt und deren Chlorgehalt mittelst salpetersauren Silberoxyds sehr genau ermittelt werden kann. Pelouze berechnete aus der so ausgeführten Analyse des Superchlorürs das Aequivalent des Phosphors zu 400,3 ($O = 100$) oder 32 ($H = 1$). Siehe oben bei Phosphor, S. 503. Auch der Phosphorgehalt des Superchlorürs lässt sich damit bestimmen, indem man die, bei der Zersetzung durch Wasser entstehende phosphorige Säure mittelst Chlor in Phosphorsäure verwandelt und diese Säure durch Magnesiasalz fällt.

Phosphorsuperchlorid. — Formel: PCl_5. — Aequivalent: 208,3 oder 2603,75. — In 100: Phosphor 14,88, Chlor 85,12.

Am bequemsten stellt man sich das Phosphorsuperchlorid durch Einwirkung von Chlorgas auf das Phosphorsuperchlorür dar. Man bringt das Superchlorür in einen kleinen Kolben und lässt in diesen einen lebhaften Strom trocknes Chlorgas eintreten. Das Gas wird anfangs so begierig ver-

schluckt, dass Abkühlung des Kolbens nöthig werden kann, und das flüssige Superchlorür verwandelt sich nach und nach in starres Superchlorid. Wenn nach dem Verkorken des Kolbens und Schütteln, über dem Producte noch Chlorgas bleibt, ist die Umwandlung beendet. Es dauert ziemlich lange bis die letzten Spuren des Superchlorürs zu Superchlorid geworden sind; durch gelindes Erwärmen des Kolbens gegen das Ende des Processes lässt sich die Umwandlung derselben beschleunigen.

Man kann das Superchlorid auch in einem Apparate bereiten, wie er zur Gewinnung des Superchlorürs benutzt wird (siehe oben). Die Retorte, in welche der Phosphor kommt, wird dann geräumiger genommen; man trägt Sorge, dass das Chlorgas in lebhaftem Strome zutritt und man kühlt Anfangs die Retorte ab, damit das flüssige Product nicht überdestillirt. Zuletzt unterstützt man die Einwirkung durch gelindes Erwärmen und treibt schliesslich durch gesteigertes Erhitzen das starre Superchlorid in einem Chlorstrome in die Vorlage.

Das Phosphorsuperchlorid ist weiss, krystallinisch, je nach der Darstellung bald lockerer, bald dichter. Es sublimirt ohne zu schmelzen schon unter 100° C. Unter verstärktem Drucke schmilzt es etwas unterhalb 148° C. und siedet dann bei nur wenig mehr erhöhter Temperatur. Durch Erstarren nach dem Schmelzen erhält man es als eine durchscheinende Krystallmasse. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde 3,66 gefunden, woraus man schliessen kann, dass 2 Vol. desselben aus $^1/_4$ Vol. Phosphordampf und $2^1/_2$ Vol. Chlorgas besteht, oder dass 1 Vol. Phosphordampf und 10 Vol. Chlorgas 8 Vol. Superchloriddampf geben:

1 Vol. Phosphordampf	4,282
10 Vol. Chlorgas	24,500
8 Vol. Phosphorsuperchloriddampf	28,782

also berechnetes specifisches Gewicht: $\frac{28,782}{8} = 3,597$.

In seinem übrigen Verhalten gleicht das Superchlorid im Allgemeinen dem Superchlorür. Es raucht an der Luft, brennt in der Lichtflamme und wird durch Wasser unter heftiger Erhitzung zersetzt. Die Zersetzungsproducte sind Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure: PCl_5 und 5 HO geben: 5 HCl und PO_5, woraus hervorgeht, dass seine Zusammensetzung der der Phosphorsäure entspricht. Durch Bestimmung des Chlorgehalts in der bei der Zersetzung entstehenden Chlorwasserstoffsäure mittelst salpetersauren Silberoxyds, und der Phosphorsäure durch Magnesiasalz lässt sich die Zusammensetzung direct finden (Seite 581). Ammoniakgas wird von dem Superchlorid, wenn dasselbe stark abgekühlt ist, fast nicht aufgenommen, aber bei weniger starker Abkühlung erfolgt lebhafte Absorption unter beträchtlicher Erhitzung und es resultirt ein weisser Körper, von welchem unten bei Chlorphosphorstickstoff weiter die Rede sein wird.

superchlorid. Formel: $PCl_3 O_2$. — Lässt man Phosphorsuperchlorid in einer schlecht verkorkten Flasche stehen, so wird es allmälig flüssig und es entweicht viel Salzsäure. Destillirt man die Flüssigkeit, nachdem alles Superchlorid verschwunden, so geht, sobald der Siedepunkt auf 110° C. gestiegen ist, Phosphoroxysuperchlorid über. Dasselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von stechendem, dem des Superchlorürs ähnlichem Geruche. Das specifische Gewicht ist bei 12° C. 1,7; das specifische Gewicht des Dampfes wurde zu 5,40 gefunden. An der Luft verbreitet es weisse Dämpfe und durch Wasser wird es unter Bildung von Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff wirkt nicht darauf, mit Ammoniak bildet es eine starre weisse Verbindung (Wurtz, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 246).

Für die Constitution der Verbindung gilt das, was Seite 483 über die Constitution der Verbindungen des Schwefels, Sauerstoffs und Chlors gesagt worden ist. Die Verbindung erscheint nach der mitgetheilten Formel als Phosphorsuperchlorid, worin 2 Aeq. Chlor durch 2 Aeq. Sauerstoff vertreten sind (Oxysuperchlorid) oder als Phosphorsäure, in welcher 3 Aeq. Sauerstoff durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind (Chlorphosphorsäure). Nach Berzelius wird sie durch Multiplication der Formel mit 5 zu einer Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphorsuperchlorid, zu $2PO_5$, $3PCl_5$ (Acisuperchlorid).

Chlorschwefelphosphor.

Die Verbindung: $PS_2 Cl_3$, (Phosphorsulfosuperchlorid, Phosphorchlorosupersulfid) entsteht, nach Serullas (Pogg. Annalen, Bd. 17, Seite 165), durch Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoffgas auf Phosphorsuperchlorid. Man bringt, zur Bereitung derselben, Phosphorsuperchlorid in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Ballon oder man leitet Schwefelwasserstoffgas langsam über das in einer Kugelröhre befindliche Superchlorid. Es entweicht Chlorwasserstoffsäuregas, indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs einen Theil Chlor des Superchlorids wegnimmt, und der Schwefel tritt an die Stelle dieses Chlors: PCl_5 und $2HS$ geben $PS_2 Cl_3$ und $2HCl$. Das flüssige Product wird durch Destillation gereinigt.

Der Chlorschwefelphosphor Serullas' ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Er raucht etwas an der Luft, besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, der indess, wegen der Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft, an Schwefelwasserstoff erinnert. Er siedet bei 125° C. Mit Wasser zersetzt er sich, beim Erwärmen rascher als in der Kälte, in Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff ($PS_2 Cl_3$ und $5HO$ geben: PO_5 und $2HS$ und $3HCl$).

Nach der mitgetheilten Formel: $PS_2 Cl_3$, erscheint die Verbindung

als Phosphorsuperchlorid, in welchem 2 Aeq. Chlor durch 2 Aeq. Schwefel vertreten sind (Sulfosuperchlorid) oder als Phosphorsupersulfid, in welchem 3 Aeq. Schwefel durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind (Chlorsupersulfid). Durch Vervielfachung der Formel lässt sie sich als eine Verbindung von Superchlorid und Supersulfid darstellen, als $2PS_5, 3PCl_5$. Sie entspricht hiernach dem Oxysuperchloride oder Acisuperchloride des Phosphors. Indess können aus der Formel auch die Formeln: $PCl, 2SCl$ und PCl_2, S_2Cl abgeleitet werden, die aber nach der Entdeckung der im Folgenden beschriebenen Verbindung nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Wenn man Serullas' Chlorschwefelphosphor, in einer Retorte, im Wasserbade, mit überschüssiger Natronlauge erwärmt, so entsteht ein Sieden, wobei etwas der Verbindung übergeht und lässt man, nachdem die Einwirkung beendet, erkalten, so resultirt eine krystallinische Masse, die, durch Abtropfen von der Mutterlauge befreit, beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser glänzende Krystalle, sechsseitige Tafeln, liefert. Die Analyse der Krystalle führte zu der Formel: $3NaO, PO_3S_2 + 24$ aq., nach welcher sie als das Natronsalz einer dreibasischen Säure erscheinen, welche Wurtz, ihr Entdecker, Schwefelphosphorsäure genannt hat. Bei der Entstehung desselben hat also das Natrium des Natrons 3 Aeq. Sauerstoff gegen 3 Aeq. Chlor im Chlorschwefelphosphor ausgetauscht.

PCl_3S_2 und $6NaO$ geben: $3NaO, PO_3S_2$ und $3NaCl$.

Die Auflösung des Natronsalzes reagirt stark alkalisch, sie giebt mit Kalk-, Baryt-, Strontian-Salzen Niederschläge von entsprechenden unlöslichen Salzen. Das Bleisalz, ebenfalls unlöslich, ist anfangs weiss, wird aber nach einigen Stunden schwarz durch Bildung von Schwefelblei.

Die schwächsten Säuren machen aus dem Natronsalze die Säure frei, aber diese zersetzt sich mit Wasser, beim Sieden augenblicklich, in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff:

PO_3S_2 und $5HO$ geben: $3HO, PO_5$ und $2HS$.

Chlor, Brom und Jod zersetzen das Salz unter Freiwerden von Schwefel und Bildung von phosphorsaurem Natron (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 245).

Die Verbindung: $PS_{10}Cl_2$ wurde von H. Rose durch Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in Halbchlorschwefel als gelblicher sehr zäher Syrup erhalten, der sich in Wasser allmälig unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure zerlegt. Die Entstehung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $5S_2Cl$ und $H_3P = PS_{10}Cl_2$ und $3HCl$.

Die Verbindung: PS_4Cl_5 ist neuerlichst von Gladstone durch Einwirkung von Schwefel auf Phosphorsuperchlorid erhalten worden (Anna-

Chlorid und 1 Th. Schwefel und veranlasst die chemische Vereinigung durch Erwärmen bis zum eintretenden Schmelzen. Es entstehen in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit und eine Masse farbloser Krystalle, von denen unten die Rede sein wird. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis die Umwandlung in die Flüssigkeit möglichst vollständig erfolgt ist. Beim Abkühlen entstehen dann wieder Krystalle, von diesen giesst man die Flüssigkeit ab, destillirt diese bei gelinder Wärme und unterwirft das zuerst übergehende nochmals einer Rectification, bis das Destillat bei einer 125° C. nicht übersteigenden Temperatur siedet.

So bereitet ist die Verbindung eine klare, blassgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft. Sie ist schwerer als Wasser, riecht etwas sauer, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet in der Nähe von 118° C. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde zu 5,5 gefunden. Bei — 17° C. erstarrt sie noch nicht. In der Wärme löst sie reichlich Schwefel, der sich beim Erkalten krystallisirt ausscheidet. Auch Phosphor wird davon, und zwar beim Erwärmen in fast unbegrenzter Menge aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten aus. Jod löst sich darin mit rother Farbe. Mit Schwefelkohlenstoff lässt sie sich mischen, auf Aether, Alkohol und Terpentinöl wirkt sie zersetzend. Durch Wasser wird sie zerlegt, leichter noch durch Lösungen von Alkalien; Salpetersäure oxydirt sie heftig und Metalle wirken oft schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf. Auch Schwefelwasserstoff zersetzt sie.

Die Analyse der Verbindung führte zu der angegebenen empirischen Formel. Nach Gladstone lässt sich die Verbindung als $PCl_3, 2S_2Cl$ oder als $PCl_3S_2 + 2SCl$ betrachten oder als eine Verbindung von Phosphorsuperchlorid mit Schwefel, als $PCl_5 + 4S$ ansehen.

Die Krystalle, welche sich bei Darstellung der flüssigen Verbindung aus dem ersten Destillate, wenn dasselbe erkaltet, bisweilen nach einigen Stunden, bisweilen erst nach einigen Tagen abscheiden, und welche die Reindarstellung der flüssigen Verbindung sehr erschweren, sind wahrscheinlich nichts weiter als Phosphorsuperchlorid, dem eine geringe Menge der flüssigen Verbindung anhängt (a. a. O. S. 25).

Eine Verbindung von Phosphorsuperchlorid und schwefliger Säure, der Formel: $PCl_5 + 2SO_2$ entsprechend, ist von Kremer's erhalten worden, indem er trocknes Schwefligsäuregas über Phosphorsuperchlorid leitete, und das Product der Destillation unterwarf. Sie ist eine wasserhelle, die Augen und Respirationsorgane sehr belästigende Flüssigkeit, welche äusserst begierig Wasser anzieht, Jod mit rother Farbe löst und das Licht noch stärker bricht als Schwefelkohlenstoff. Das specifische Gewicht wurde zu 1,667, der Siedepunkt bei 100° liegend gefunden. In Wasser sinkt sie unter und zerlegt sich damit allmälig in

schweflige Säure, Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure; Schwefelsäure entsteht dabei nicht. Sie löst Phosphorsuperchlorür in reichlicher Menge, das nach einiger Zeit in durchsichtigen quadratischen Tafeln auskrystallisirt. Schwefligsäuregas wird davon ebenfalls absorbirt, aber die so entstehende Bildung $PCl_3 + 3SO_2$ entlässt sehr leicht wieder 1 Aeq. schweflige Säure (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 70, S. 297).

Chlorphosphorstickstoff. Formel: $P_3N_2Cl_3$. — Diese Verbindung ist von Liebig und Wöhler entdeckt und neuerlichst von Gladstone näher untersucht worden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 11, S. 189 und Bd. 76, S. 74). Sie entsteht bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorsuperchlorid unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak und von Gerhard's Chlorophosphamid (siehe unten). Es ist schwierig, das Superchlorid völlig durch das Ammoniak zu zersetzen; man zerkleinert am besten die weisse Masse von Zeit zu Zeit in einer Reibschale und setzt sie dann von Neuem der Einwirkung von Ammoniakgas aus (Gerhard, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 252). Wird das erhaltene Product mit Aether geschüttelt, so löst dieses den Chlorphosphorstickstoff auf und die Lösung liefert ihn beim Verdampfen in Krystallen. Weil hierbei aber leicht eine Wechselzersetzung des Chlorphosphorstickstoffs und Aethers stattfindet, so ist es besser das Product in einer geräumigen Retorte mit Wasser zu übergiessen und zu destilliren. Der Chlorphosphorstickstoff schmilzt, geht an die Oberfläche der Flüssigkeit, verflüchtigt sich mit dem Wasserdampfe und setzt sich nun in dem Halse der Retorte ab.

Bequemer erhält man die Verbindung durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salmiak. Man füllt einen Kolben zur Hälfte mit einem Gemische aus 1 Thl. Superchlorid und 2 Thln. trocknen Salmiaks und setzt denselben durch Glasröhren mit zwei Vorlagen in Verbindung. Die erste Vorlage lässt man trocken, und hält sie kühl, in die zweite giebt man etwas Wasser. Der Kolben wird dann erhitzt. Sowie das Superchlorid verdampft wirkt es auf den Salmiak; die Masse wird erst roth, dann hellbraun und der Chlorphosphorstickstoff sublimirt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Aether oder durch Destillation mit Wasser. Die Ausbeute ist immer gering, sie beträgt nur etwa 6 Procent des Superchlorids. In der ersten Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit an, welche im Wesentlichen Phosphoroxysuperchlorid ist, von dem Wasser der zweiten Vorlage wird das auftretende Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt.

Der Chlorphosphorstickstoff ist in Wasser völlig unlöslich und wird vom Wasser nicht benetzt. Er löst sich in Alkohol, Chloroform, Terpentinöl und reichlich in Aether. Aus der Aetherlösung krystallisirt er in rhombischen Prismen vom Glanze des Kampfers, aber von grösserer Härte. Er schmilzt bei 110° C., siedet bei 240° C. und sublimirt zu Krystallen. Beim Erhitzen an der Luft verbreitet er dichte weisse Dämpfe von eigen-

sich der Chlorphosphorstickstoff unverändert sublimiren und auch Jod wirkt nicht darauf. Kräftige Oxydationsmittel zersetzen ihn unter Bildung von Phosphorsäure. Beim Erhitzen mit Metallen findet ebenfalls Zersetzung Statt.

Nach Liebig und Wöhler soll derselbe weder durch starke Säuren noch durch Alkalien zerlegt werden, aber Gladstone fand, dass alkoholische Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak zersetzend einwirken. Selbst neutrale Metallsalze bewirken in der alkoholischen Lösung eine Zersetzung; salpetersaures Silberoxyd giebt z. B. sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber. Wird die durch Behandeln der Verbindung mit alkoholischen Lösungen der Alkalien erhaltene Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und diese Lösung neutralisirt, so giebt sie mit den meisten Metallsalzen keinen Niederschlag, ein Beweis, dass sie keine Phosphorsäure enthält. Kocht man diese Lösung mit einem Eisenoxydsalz, so scheidet sich, auch wenn man sie vorher angesäuert hatte, ein weisser flockiger Niederschlag aus, der dem phosphorsauren Eisenoxyd gleicht, sich aber von demselben durch die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren und die Löslichkeit in Ammoniak unterscheidet. Er ist, nach Gladstone, das Eisenoxydsalz einer eigenthümliche Säure, der Stickstoffphosphorsäure: P_2NO_5. Durch Digestion des Eisensalzes mit Kalilauge kann die Säure an das Kali übertragen werden. Auch andere Salze, z. B. das Thonerde-, Kupferoxyd-, Silberoxyd- und Baryt-Salz sind von Gladstone dargestellt worden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 76, S. 79).

Phosphamid, Phospham, Phosphorstickstoff (?). Wird das Product der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Phosphorsuperchlorid, in welchem, nach Gerhard, ein nicht isolirbares Chlorophosphamid: $PCl_3N_2H_4$ enthalten ist (PCl_5 und $2H_3N = PCl_3N_2H_4$ und $2HCl$, Seite 586) mit Wasser behandelt, so gehen nach kurzer Digestion Salzsäure und Salmiak in dasselbe über. Wäscht man dann den Rückstand so lange mit Wasser aus, als das Ablaufende noch durch Silbersalzlösung gefällt wird, wozu lange Zeit und kochendes Wasser nöthig ist, so besteht derselbe aus einem weissen Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel: $PH_3N_2O_2$ entspricht. Gerhard nennt die Verbindung Phosphamid und erklärt die Entstehung aus dem Chlorophosphamid durch die Gleichung: $PCl_3N_2H_4$ und $2HO = 3HCl$ und $PH_3N_2O_2$. Liebig und Wöhler, welche 1 Aeq. Wasserstoff weniger darin fanden, nahmen dieselbe für das Hydrat des Phosphorstickstoffs, für $PN_2 + 2HO$ (Annalen der Chemie und Parmacie, Bd. 11, S. 139). Feucht erhitzt, giebt die Verbindung Ammoniak und es bleibt glasige Metaphosphorsäure. Kalihydrat zerlegt sie in Phosphorsäure und Ammoniak. Trocken erhitzt giebt sie ebenfalls Ammoniak und hinterlässt einen etwas grauen,

unlöslichen, geschmacklosen, pulverförmigen Rückstand von PNO_2, welchen Gerhard Biphosphamid genannt hat und der sich wie das Phosphamid verhält. Die Gleichung: $PH_3 N_2 O_2$ = PNO_2 und $H_3 N$ erklärt die Entstehung desselben.

Wird das Product der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Phosphorsuperchlorid erhitzt, so entweichen Salzsäure und Salmiak und es bleibt als Rückstand ein Körper, dessen Zusammensetzung, nach Gerhard, der Formel $PN_2 H$ entspricht und den derselbe Phospham genannt hat. Weil es schwierig ist, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Superchlorid die Feuchtigkeit ganz auszuschliessen, so ist demselben stets etwas Phosphamid und Biphosphamid beigemengt. Dieser Körper wurde von H. Rose, Liebig und Wöhler früher für Phosphorstickstoff PN_2 gehalten. Er entsteht auch, wenn Phosphorsuperchlorid (oder Superchlorür) über erwärmten Salmiak geleitet und der Rückstand ausgewaschen und geglüht wird. Die Gleichung: PCl_5 und $2 H_3 N$ = $PN_2 H$ und $5 HCl$ erläutert seine Entstehung. Feucht erhitzt giebt derselbe Ammoniak und etwas Salmiak, der von einer Verunreinigung herrührt.

Nach H. Rose (Pogg. Annalen, Bd. 28, S. 529) ist diese Verbindung durch eine bemerkenswerthe Indifferenz ausgezeichnet. Verdünnte Auflösungen von Alkalien und Säuren zeigen keine Wirkung darauf. In einer Atmosphäre von Chlorgas und Schwefeldampf bleibt er unverändert, aber beim Erhitzen in Wasserstoffgas wird er, jedoch langsam, unter Entwickelung von Ammoniak zerlegt. Es soll dabei, nach H. Rose, weder Wasser noch Chlorwasserstoffsäure auftreten. Concentrirte Lösungen von Alkalien zersetzen ihn unter Bildung von Ammoniak, ebenso Kalihydrat und Barythydrat. Mit Salpeter verpufft er heftig beim Erhitzen.

Bromphosphor.

Mit Brom verbindet sich der Phosphor in gleicher Weise wie mit Chlor und je nachdem der Phosphor oder das Brom im Ueberschusse vorhanden ist, entsteht das flüssige Superbromür oder das starre Superbromid. Die chemische Vereinigung der beiden Elemente erfolgt mit grosser Heftigkeit. Bringt man Brom und Phosphor zusammen in eine mit Kohlensäuregas gefüllte Flasche, so bilden sich beide Bromide unter Feuererscheinung und wirft man Phosphor in Brom, so kann eine gefährliche Explosion stattfinden (H. Rose).

Phosphorsuperbromür. — Formel: PBr_3. — In 100: Phosphor 11,44, Brom 88,56.

Zur Darstellung des Superbromürs trägt man, nach Löwig, Stückchen Phosphor, welche höchstens 1/4 Gran wiegen, nach und nach in erkältetes, vollkommen trocknes Brom, bis eine farblose Flüssigkeit entsteht. Diese ist das Superbromür, etwas Phosphor aufgelöst haltend, von welchem es durch Destillation befreit werden muss.

die Bromdämpfe allmälig auf den Phosphor wirken. Pierre digerirt dann die erhaltene Flüssigkeit einige Tage mit überschüssigem Phosphor, decanthirt und destillirt sie mehremal in trocknen Apparaten bis kein Rückstand bleibt.

Das Phosphorsuperbromür ist eine farblose Flüssigkeit von 2,925 specif. Gew. Es siedet bei 175° C. und erstarrt noch nicht bei — 13,6° C. (Pierre). Es raucht an der Luft, um so mehr je feuchter diese ist. In schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt färbt es sich gelblich bis dunkelgelb. Auf der Haut bringt es sogleich einen orangefarbenen Fleck hervor, der bald verschwindet, wenn die Haut feucht ist. Auch auf Papier erzeugt es einen dunkelgelben Fleck, der sich schwärzt, wenn man das Papier erwärmt. Durch Wasser wird es zersetzt, es entstehen Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure, woraus sich die Zusammensetzung ergiebt und berechnen lässt (Seite 581).

Phosphorsuperbromid. — Formel: PBr_5. — In 100: Phosphor 7,19, Brom 92,81.

Das Superbromid wird durch Behandeln des Superbromürs mit überschüssigem Brom erhalten. Es ist starr, gelb, schmilzt beim Erwärmen zu einer rothen Flüssigkeit, die, erkaltend, rhomboidale Krystalle liefert, giebt bei stärkerem Erhitzen rothe Dämpfe aus, welche sich zu citrongelben Nadeln verdichten. An der Luft raucht es, mit Wasser zersetzt es sich zu Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure, woraus sich seine Zusammensetzung ergiebt und berechnen lässt (Seite 581).

Jodphosphor.

Jod und Phosphor vereinigen sich leicht direct mit einander. Die Vereinigung ist von Wärmeentwickelung begleitet, aber es findet keine Entzündung Statt, wenn nicht der Phosphor mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. 1 Thl. Phosphor giebt mit 6, 12 und 20 Thln. Jod schmelzbare starre Massen, welche sich unverändert sublimiren lassen. Durch Wasser werden diese Massen, welche resp. den Formeln P_2J_3, PJ_3 und PJ_5 entsprechen, zerlegt, alle drei geben Jodwasserstoffsäure, die erste neben Phosphor und phosphoriger Säure, die zweite neben phosphoriger Säure, die dritte neben Phosphorsäure (Graham). Corenwinder ist es neuerlichst gelungen, die Verbindungen PJ_2 (Phosphorjodid) und PJ_3 (Phosphorsuperjodür) sehr schön krystallisirt zu erhalten, indem er Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für den Phosphor und das Jod anwandte. Weder phosphorreichere noch jodreichere Verbindungen liessen sich auf diese Weise darstellen, so dass die vorhin erwähnten, durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Jod bereiteten Massen, wahrscheinlich nur als Gemenge von Jodid oder Superjodür resp. mit Phosphor oder Jod anzusehen sind (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, S. 76).

Phosphorjodid. — Formel: PJ_2. — In 100: Phosphor 10,9, Jod 89,1.

Löst man 1 Aeq. trocknen Phosphor in Schwefelkohlenstoff und trägt man in diese Lösung 2 Aeq. Jod ein, so entsteht eine intensiv röthlichbraune, nach einiger Zeit orangerothe Flüssigkeit. Wird diese in Schnee, oder auch nur in kaltes Wasser gestellt, so trübt sie sich und nach einigen Stunden füllt sich das Gefäss mit Krystallen, welche besonders schön auftreten, wenn man nicht mit zu kleinen Mengen arbeitet. 2,6 Gramm Phosphor, 20,34 Grm. Jod und 60 bis 75 CC. Schwefelkohlenstoff geben ein gutes Resultat. Die Krystalle sind sehr abgeplattete, biegsame hellorangerothe Prismen von 3 bis 4 Centimeter Länge. Die Mutterlauge, bei Ausschluss der Luft zur Trockne abdestillirt, giebt einen Rückstand von der Farbe der Krystalle, ohne Ausscheidung von Jod und Phosphor. Der überdestillirende Schwefelkohlenstoff ist völlig rein. Um die Krystalle von dem anhängenden Schwefelkohlenstoff vollständig zu befreien, trocknet man sie im Wasserbade in einer kleinen Röhre, durch welche mittelst eines Aspirators ein langsamer Luftstrom geleitet wird.

Das Phosphorjodid schmilzt bei 110° C. zu einer schön hellrothen Masse. Mit Wasser zersetzt es sich, es scheidet sich Phosphor in gelben Flocken aus und es entstehen Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Man muss es in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahren. Es eignet sich sehr gut zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure; bringt man nämlich einige Gramm desselben in einen kleinen Kolben, der mit einer Sicherheitsröhre versehen ist, und benetzt man es darin mit Wasser, so entweicht bei mässigem Erwärmen Jodwasserstoffsäuregas (Seite 465).

Die Zusammensetzung des Jodids wurde von Corenwinder auf die Weise ermittelt, dass er eine gewogene Menge desselben durch Wasser zerlegte, den Phosphor und die phosphorige Säure, durch Einleiten von Chlor, in Phosphorsäure verwandelte, die Phosphorsäure durch Magnesiasalze fällte und aus dem Gewichte des geglühten Niederschlags die Menge des Phosphors berechnete (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, S. 79).

Phosphorsuperjodür. — Formel: PJ_3. — In 100: Phosphor 7,52, Jod 92,48.

Die Lösung von 1 Aeq. Phosphor und 3 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff muss durch Eindampfen unter Ausschluss der Luft stark concentrirt und dann in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt werden, um aus derselben Krystalle des Superjodürs zu erhalten. Die Krystalle sind dunkelroth, sehr löslich in Schwefelkohlenstoff; sie müssen sogleich von der Mutterlauge getrennt werden. Durch Trocknen in einem Luftstrome bei 50 bis 60° C. lassen sie sich völlig von Schwefelkohlenstoff befreien. Schmilzt man sie dann, so erhält man beim Abkühlen grosse Prismen.

Das Superjodür ist sehr zerfliesslich; es zersetzt sich in feuchter

in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure unter Abscheidung oran-
gegelber Flocken. Die Zusammensetzung wurde von Corenwinder wie die des Jodids ermittelt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, Seite 82).

Bor.

Boron. — Zeichen: B. — Aequivalent: 11 oder 137,5. (Laurent, Journal für praktische Chemie, Bd. 47, S. 415). Nach Berzelius: 10,9 oder 136,2. — Specifisches Gewicht des Dampfes (hypothetisch): 1,520 oder 1,375. — 1 Vol. Bordampf = 1 Aeq. also Aequivalentvolum: 1.

Das Bor ist in der Natur sparsam verbreitet. Isolirt, unverbunden, findet es sich nicht, nur die Verbindung mit Sauerstoff, die Borsäure, kommt vor und zwar theils frei, theils gebunden an Basen. Das Natronsalz dieser Säure ist schon seit den ältesten Zeiten unter dem Namen Tinkal aus Indien nach Europa gebracht worden; es führt gereinigt den empirischen Namen Borax, wovon die Namen Boraxsäure, Borsäure und Bor abgeleitet sind (siehe Borsäure und borsaures Natron).

H. Davy erkannte im Jahre 1807 zuerst, dass in der Boraxsäure ein eigenthümliches Element enthalten sei, indem er diese Säure der Wirkung der ihm zu Gebote stehenden kräftigen Volta'schen Batterie aussetzte; hierauf schieden es Gay-Lussac und Thénard in grösserer Menge durch Erhitzen der Borsäure mit Kalium ab.

Um aus der Borsäure mit Hülfe von Kalium das Bor zu bereiten, wird nach Thompson am besten auf folgende Weise verfahren. Man zerstösst geschmolzene, verglasete, das ist wasserfreie Borsäure sehr rasch (um Anziehung von Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden) zu einem gröblichen Pulver, bringt dasselbe schichtenweise mit plattgedrückten Stücken von Kalium in einen kleinen Eisentiegel und erhitzt diesen, bedeckt, über einer Spirituslampe. Die Reduction erfolgt ohne Feuererscheinung, wenn die Borsäure trocken war. Man behandelt hierauf den Inhalt des Tiegels mit Wasser; dies löst Borsäure und borsaures Kali auf und lässt das Bor als ein braunes Pulver zurück. Dasselbe wird mit salmiakhaltigem Wasser ausgewaschen, weil reines Wasser auflösend wirkt; der Salmiak wird durch Weingeist entfernt.

Nach Berzelius lässt sich das Bor vortheilhaft aus einer Verbindung von Fluorbor und Fluorkalium abscheiden. Man erhält diese Verbindung wenn man Flusssäure mit Borsäure sättigt, zu dieser Flüssigkeit tropfenweise eine Auflösung von Fluorkalium giebt, den entstehenden, wenig löslichen Niederschlag auf einem Filter sammelt und ihn dann bei hoher

Temperatur, die aber nicht bis zum Rothglühen gesteigert werden darf, trocknet. Zur Darstellung des Bors aus dieser Verbindung werden gleiche Gewichtsmengen von derselben und von Kalium in einem kleinen hohen eisernen Cylinder, der an dem einen Ende verschlossen ist, gemengt. Man erwärmt den Cylinder, so dass das Kalium schmilzt, und bewirkt die Mengung mittelst eines eisernen Drahtes. Hierauf erhitzt man bis zum anfangenden Glühen, wobei sich dann das Kalium ruhig mit dem Fluor verbindet und ein Gemisch von Bor und Fluorkalium entsteht. Behandelt man dies mit Wasser, so löst sich Fluorkalium auf und das Bor bleibt zurück. Die Zersetzung lässt sich, anstatt in einer eisernen Röhre, auch in einer Röhre von Glas ausführen, aber das Bor wird dann leicht kieselhaltig in Folge der Reduction von Kiesel aus dem Glase. Est ist immer zweckmässig, das Kalium etwas im Ueberschusse anzuwenden, weil bei Mangel an Kalium ein Theil des Fluorborkaliums unzersetzt bleibt, was dann, wegen seiner Schwerlöslichkeit, nur schwierig durch Auswaschen von dem Bor getrennt werden kann.

Das Bor ist ein grünlich braunes, stark abfärbendes, geruchloses und geschmackloses Pulver ohne Metallglanz. Despretz schmolz es mit Hülfe einer Batterie von 600 Bunsen'schen Elementen zu Kügelchen. Es leitet die Elektricität nicht. Vom Wasser wird es in geringer Menge gelöst; die Auflösung ist gelb mit einem Stich ins Grüne, sie hinterlässt beim Verdampfen das Bor als einen gelblich grünen durchscheinenden Ueberzug. Salze und Säuren scheiden aus der Auflösung das Bor ab, daher wird das Bor, wie angegeben, mit salmiakhaltigem Wasser ausgewaschen.

In atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt das Bor mit lebhafter Lichterscheinung und unter starkem Funkensprühen zu Borsäure, jedoch schützt die entstandene Borsäure stets einzelne Theilchen desselben vor der Verbrennung, indem sie, geschmolzen, diese überzieht. Salpetersäure und Königswasser, so wie erwärmte concentrirte Schwefelsäure, oxydiren das Bor leicht zu Borsäure. Mit Salpeter erhitzt, verpufft es mit grosser Heftigkeit. Auch Kalihydrat und kohlensaures Kali verwandeln das Bor in Borsäure, das erstere durch den Sauerstoff des Hydratwassers, also unter Entwickelung von Wasserstoffgas, das zweite durch den Sauerstoff der Kohlensäure, also unter Ausscheidung von Kohle. Die Auflösungen von Alkalien sind ohne Wirkung auf das Bor. In Chlorgas und in Schwefeldampf erhitzt, giebt es unter Lichtentwickelung Verbindungen mit Chlor und Schwefel (siehe diese).

Glüht man das Bor im luftleeren Raume oder in Gasen, welche nicht darauf wirken, so wird es dunkler, härter und dichter, nämlich so dicht, dass es in concentrirter Schwefelsäure untersinkt, was vor dem Glühen nicht der Fall ist. In diesem geglühten Zustande ist es nicht mehr auflöslich in Wasser. Hiernach scheint das Bor in zwei allotropischen Zuständen auftreten zu können, als in Wasser lösliches und als in Wasser

aufgenommen wird.

Ueber das Aequivalent des Bors, siehe Borsäure.

Verbindungen des Bors.

Nur eine einzige Verbindung des Bors mit Sauerstoff ist bekannt, die Borsäure.

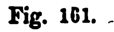
Borsäure.

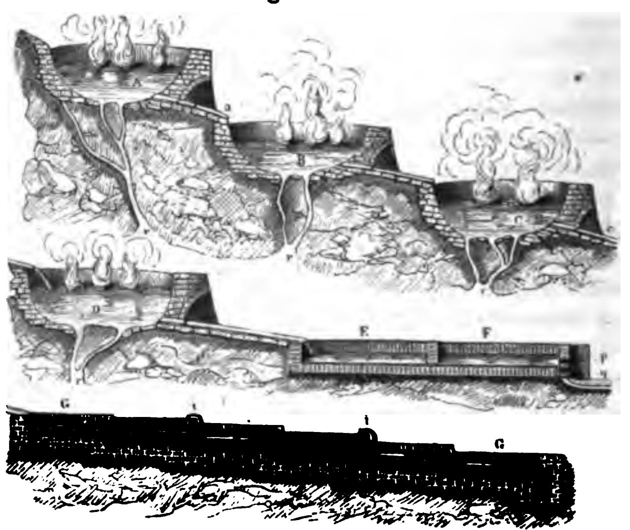
Boraxsäure. Sedativsalz. Lat.: *Acidum boracicum*; *Sal sedativum Hombergi*. — Formel: BO_3. — Aequivalent: 35 oder 437,5. — In 100 Theilen: Bor 31,43, Sauerstoff 68,57.

Die Borsäure ist im Jahre 1702 von Homberg aus dem Borax zuerst dargestellt worden. Sie findet sich in der Natur theils frei, theils gebunden an Basen. Die freie Borsäure kommt auf der Liparischen Insel Volcano und an einigen Orten im Grossherzogthume Toscana vor, wo sie sich, durch Wasserdämpfe, in Begleitung von Thon, Gyps, Schwefelsäure, schwefelsaurem Ammoniak, Schwefel und von Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas u. m. a., aus dem Innern der Erde emporgerissen, theils in fester Gestalt an der Oberfläche absetzt, theils in den heissen Quellen und Sümpfen (Lagoni, Lagunen) auflöst, welche der Dampfstrom erzeugt. Von dem Orte Sasso, in dessen Nähe sie sich unter anderen findet, hat die natürliche Borsäure den mineralogischen Namen Sassolin erhalten. Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Verbindungen der Borsäure sind: der Borax (borsaures Natron), welcher unter dem Namen Tinkal schon seit den ältesten Zeiten von Indien nach Europa gebracht worden ist, ferner die Mineralien Boracit (borsaure Magnesia) und Datolith (Borsäure, Kieselsäure, Kalk, Wasser). Geringe Mengen von Borsäure finden sich noch in verschiedenen anderen Mineralien und in einigen Mineralquellen.

Während in früherer Zeit die Borsäure nur aus dem Borax dargestellt wurde, dient in neuerer Zeit die im Grossherzogthume Toscana gewonnene natürliche Borsäure zur Bereitung höchst bedeutender Mengen von Borax. Obgleich die Gewinnung der natürlichen Borsäure sich nur auf eine zweckmässige Condensation der borsäurehaltigen Dämpfe und auf die Verdampfung der entstandenen Lösung beschränkt, so kann dieselbe mit Vortheil nur dann betrieben werden, wenn man zur Verdampfung die Wärme der heissen Dämpfe selbst benutzt. So geschieht es in den Anlagen Larderellos, welche fast alle im Handel kommende rohe Borsäure liefern. Schon aus der Entfernung verkünden die aufsteigenden Dampfsäulen die Nähe der Lagunen, welche in einem Umfange von etwa 12 Stunden zerstreut liegen. Der aus Kreide und Sand beste-

hende Boden ist abhängig und hier und da von kleinen Wasserbecken durchbrochen, durch welche hindurch sich aus den unterirdischen Kanälen Ströme von Gas und Dampf gewaltsam Bahn brechen, als weisse Nebel hoch aufsteigen und die Luft mit Schwefelwasserstoffgeruch verpesten. Man umgiebt diese Lagunen oder vielmehr Dampfschlote, welche in dem abhängigen Terrain terrassenförmig übereinander liegen, mit einem rohen Mauerwerke, um grosse Bassins zu bilden, in deren Mittelpunkte ein oder mehrere Dampfströme ausmünden, wie es Fig. 161 zeigt. Die am höchsten lie-


Fig. 161.

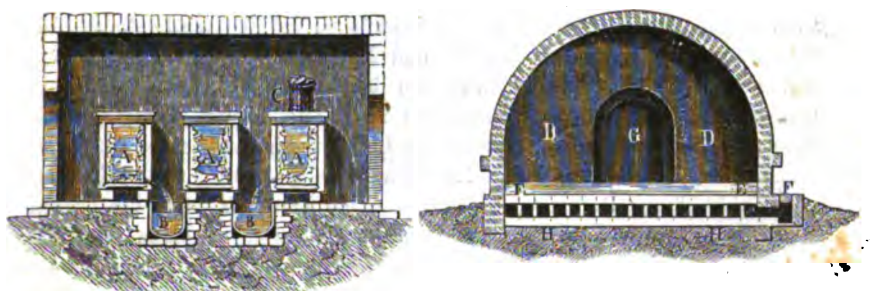


genden Bassins *A* werden mti Wasser aus einem benachbarten Bache oder einer Quelle gespeist; das Wasser bleibt 24 Stunden dem Dampfstrome preisgegeben, kommt während dieser Zeit zum Sieden und wird borsäurehaltig. Man lässt es alsdann in die zunächst tiefer liegenden Bassins *B* fliessen, wo es auf gleiche Weise 24 Stunden der Einwirkung des borsäurehaltigen Dampfstromes ausgesetzt ist, leitet es dann in noch tiefer liegende Bassins *C* und so fort durch vier oder fünf Bassins. Die auf diese Weise erhaltene, immer noch sehr verdünnte Auflösung — sie zeigt nur 1 bis $1^1/_2{}^0$ B. — welche von Thon, Gyps etc. trübe und schlammig ist, überlässt man in grossen Reservoirs *EF* (*vasque*) einige Zeit der Ruhe, damit sie sich kläre. Hierauf verdampft man sie in einem Systeme von vierzehn in einer Doppelreihe terrassenförmig übereinander stehenden Pfannen *GG* (*caldaï*), deren untere Fläche von dem Dampfstrome einiger Suffionen erhitzt wird. Man speist zuerst die acht oberen Pfannen der Doppelreihe mit der verdünnten Auflösung, lässt dieselbe nach 24 Stunden, wo sie auf das halbe Volumen gekommen ist, in die vier tiefen Pfannen und aus diesen endlich, nach anderen 24 Stunden, in die beiden untersten Pfannen ab, in welche man zu-

gleich die Mutterlauge einer früheren Krystallisation giebt. Nach 24 Stunden, wo die Lauge dieser Pfannen, bei 78° bis 83° C. 10 bis 11° B. zeigt, zapft man sie in hölzerne, mit Blei gefütterte Krystallisationskästen *A A A* Fig. 162 ab. Sobald die Krystallisation beendet ist, wird die Mutterlauge in die Behälter *B* abgelassen, die Säure zum Abtropfen in die Körbe *C* gebracht und schliesslich in der Trockenkammer *D* (Fig. 163), deren Boden durch den Dampf einer Suffione, welcher unter



Fig. 162. Fig. 163.



denselben geleitet ist, erwärmt wird, ausgebreitet und getrocknet. Die Lauge von einer 72 stündigen Abdampfung, jeden Tag aus einer Batterie von 14 Pfannen gewonnen, liefert durch Krystallisation 90 Kilogramm verkäufliche Borsäure. Während des Abdampfens bilden sich reichliche Ablagerungen von Gyps, die man aus den Pfannen herausstösst.

Es werden jetzt ohngefähr anderthalb Millionen Pfund Borsäure im Jahre aus den Lagunen auf diese Weise gewonnen, und hierzu muss das hundertfache Gewicht Wasser durch die Wärme der Dämpfe selbst verdampft werden (Handwörterbuch der Chemie von Liebig etc., Boraxsäure; Payen, Pogg. Annalen, Bd. 57, Seite 601; Larderello, Pharm. Centralblatt, 1846. S. 851). Die gewonnene Säure ist keineswegs reine Säure, sondern sie ist ein Gemisch von Borsäure und Schwefelsäure-Salzen, wie es eine Analyse von Wittstein ergiebt, nach welcher die rohe Säure des Handels in 100 Thln. enthält:

Krystallisirte Borsäure . . .	76,494
Schwefelsaures Manganoxydul	Spur
Schwefelsaures Eisenoxyd . .	0,365
Schwefelsaure Thonerde . . .	0,320
Schwefelsaure Kalkerde . . .	1,018
Schwefelsaure Magnesia . . .	2,632
Schwefelsaures Ammoniak . .	8,508
Schwefelsaures Natron . . .	0,917
Schwefelsaures Kali	0,369
Chlorammonium	0,198
Kieselsäure	1,200
Schwefelsäure	1,322
Wasser	6,557
	100,000.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich aus der rohen Säure eine reine Säure darstellen.

Ueber die Quelle, aus welcher die Borsäure in die Suffionen gelangt, sind die Ansichten getheilt. Dumas ist geneigt den Borsäuregehalt der Suffionen von der Zersetzung eines in der Tiefe vorhandenen Lagers Schwefelbor durch eindringendes Meerwasser abzuleiten. Schwefelbor zersetzt sich nämlich beim Zusammentreffen mit Wasser, unter Freiwerden von Wärme, in Borsäure und Schwefelwasserstoff (BS_3 und 3 HO geben: BO_3 und 3 HS). Die so entstandene Borsäure veranlasst, in soweit sie nicht unmittelbar von den Wasserdämpfen an die Oberfläche geführt wird, durch ihre Einwirkung auf kohlensauren Kalk und Magnesia die Entwickelung von Kohlensäuregas und die Bildung von borsaurem Kalk und Magnesia. Das Schwefelwasserstoffgas entweicht zum Theil, zum Theil wird es durch die mit dem Wasser zugeführte Luft oxydirt und giebt so Veranlassung zur Entstehung von Schwefelsäure-Salzen und zum Freiwerden von Kohlensäure, Borsäure, Salzsäure. Das Ammoniak und die organischen Stoffe, welche sich in dem Wasser der Lagunen finden, stammen von den organischen Körpern des Meerwassers ab (Pogg. Annalen, Bd. 57, S. 604). Bolley, welcher fand, dass Borax und borsäurehaltige Mineralien (Boracit, Datolith) beim Kochen mit Salmiaklösung eine Zersetzung erleiden, wobei Ammoniak und Borsäure frei werden, meint, dass auf diese Weise die Borsäure in die Suffionen kommen könne (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 122). Bemerkenswerth ist, dass wenn man die Suffionen nicht durch Wasser gehen lässt, sondern durch Abkühlung verdichtet, die Flüssigkeit keine Borsäure oder doch nur Spuren davon enthält.

In den Laboratorien stellt man sich die Borsäure gewöhnlich aus Borax dar, der, wie oben erwähnt, jetzt aus der natürlichen Borsäure in grosser Menge bereitet wird.

Man löst den Borax in dem vierfachen Gewichte kochenden Wassers und setzt zu dieser heiss filtrirten Lösung concentrirte Salzsäure in solcher Menge, dass sie anfängt Lackmuspapier lebhaft zu röthen. Es entstehen Chlornatrium und Wasser, die Borsäure wird frei und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Schuppen aus (NaO, $2 BO_3$ und HCl geben: Na Cl und HO und $2 BO_3$). Durch Umkrystallisiren lässt sich die Säure leicht völlig rein erhalten, besonders nachdem man die anhängende freie Salzsäure durch gelindes Erwärmen entfernt hat (Mitscherlich). Anstatt der Salzsäure kann auch Schwefelsäure zur Zersetzung des Borax angewandt werden, aber es ist nicht möglich, die so gewonnene Säure durch Krystallisation allein frei von Schwefelsäure zu erhalten, man muss dieselbe durch Glühen im Platintiegel von dieser Säure befreien.

Die Borsäure krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Schuppen. Diese enthalten 3 Aeq. Wasser, sind also $BO_3 + 3 HO$ oder vielmehr HO, $BO_3 + 2$ aq. (Aequivalent: 62 oder 775; in 100: Borsäure 56,45, Wasser 43,55). Bei 80° C. getrocknet ver-

hitzt, entsteht eine gleichförmig geschmolzene glasige Masse, welche nur ein Sechstel des Wassergehalts der krystallisirten Säure enthält, welche also der Formel $2 BO_3 + HO$ entspricht (Wassergehalt 12 Procent; Ebelmen und Bouquet, Journal für praktische Chemie, Bd. 38, Seite 221, wo die Formel unrichtig $BO_3 + 2 HO$ gegeben ist). Stärker erhitzt entweicht das Wasser unter starkem Aufblähen vollständig und es bleibt wasserfreie Borsäure als eine zähflüssige Masse zurück, welche beim Erkalten zu einem farblosen Glase von 1,85 specifischem Gewicht erstarrt (glasige Borsäure).

Die Borsäure hat nur einen schwachen Geschmack, der kaum sauer genannt werden kann. Die krystallisirte Säure badarf bei 15° C. das 25,6fache Gewicht Wasser zur Auflösung, bei 100° C. nur das 2,9fache Gewicht. Sie wird auch in reichlicher Menge von Weingeist aufgelöst und diese Lösung brennt mit schön grüner Flamme, was höchst charakteristisch ist für die Säure. Die Auflösung der Borsäure färbt Lackmuspapier nur weinroth, wie es die Kohlensäure thut, nicht hellroth, wie die stärkeren Säuren. Gelbes Kurkumapapier wird dadurch gebräunt, wie durch Alkalien; die Bräunung tritt indess kräftig nur beim Trocknen des Papiers hervor; Gemische von Borsäurelösung mit Salzsäure und mit anderen Säuren färben das Kurkumapapier noch stärker braun. Von Alkalien wird das gebräunte Papier schwärzlich, tintenfarbig, gefärbt.

Obgleich die Säure im wasserfreien Zustande höchst feuerbeständig ist, nämlich nur im stärksten Feuer des Porzellanofens allmälig verdampft, so verflüchtigt sie sich doch mit Wasserdämpfen in sehr bemerkbarer Menge, so dass eine Lösung derselben nicht ohne Verlust von Säure verdampft und die wasserhaltige Säure nicht ohne Verlust von Säure geschmolzen werden kann. Wie oben angeführt ist, gelangt die Borsäure durch Wasserdämpfe aus dem Inneren der Erde an die Oberfläche. Noch weit bedeutender als in wässeriger Lösung verdampft die Borsäure in weingeistiger Lösung, indem hier eine flüchtige Verbindung derselben, ein Borsäureäther entsteht (Ebelmen, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 57, S. 319).

Bei gewöhnlicher Temperatur, in wässeriger Lösung, ist die Borsäure eine verhältnissmässig schwache Säure, so dass selbst die sauren Alkalisalze derselben noch eine schwach alkalische Reaction zeigen, aber in der Glühhitze treibt die Säure, wegen ihrer grossen Feuerbeständigkeit im wasserfreien Zustande, alle Säuren aus, welche flüchtig sind. Sie macht die meisten Körper, mit denen sie sich verbindet, schmelzbar und ihre Verbindungen stellen in der Regel ein Glas dar. Aus diesem Grunde wird der Borax, das saure borsaure Natron, häufig als Flussmittel angewandt. Indem Ebelmen die schmelzende Borsäure als Auflösungsmittel benutzte, erhielt er viele Verbindungen krystallisirt, die auf anderem Wege

künstlich nicht krystallisirt erhalten werden können, z. B. Thonerde, Spinell, Chromeisenstein und andere Mineralien (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 68, S. 261, Bd. 80, S. 205).

Die Borsäure wird, obgleich jetzt nur noch selten, als Arzneimittel benutzt. Die Reinheit der officinellen Säure wird dadurch erkannt, dass sie, bei den übrigen angeführten Eigenschaften, in ihrer wässerigen Auflösung nicht getrübt wird durch Auflösungen von Chlorbarium und salpetersaurem Silberoxyd, oder dass sich doch die Niederschläge, welche durch diese Reagentien hervorgebracht wurden, auf Zusatz von Salpetersäure vollständig auflösen (Schwefelsäure, Salzsäure, schwefelsaures Natron und Chlornatrium von der Bereitung).

Die Borsäure ist ausgezeichnet durch die Manchfaltigkeit der Verhältnisse, in denen sie sich mit Basen verbindet. Alle ihre Verbindungen mit Alkalien zeigen, wie die Kohlensäure-Salze der Alkalien, eine alkalische Reaction und wie nur die Kohlensäure-Salze der Alkalien in Wasser auflöslich sind, sind auch nur die Borsäure-Salze der Alkalien in Wasser leicht auflöslich; alle anderen Borsäure-Salze sind schwerlöslich, indess nicht so schwerlöslich, dass die Säure aus einer Lösung in Verbindung mit irgend einer Base vollständig gefällt werden könnte.

Das relative Verhältniss des Sauerstoffs und Bors in der Borsäure ist von Davy und Berzelius annähernd durch Verbrennen einer gewogenen Menge Bor ermittelt worden, denn eine genaue Ermittlung ist auf diesem Wege nicht möglich, weil die entstehende Borsäure einen Theil des Bors vor der Umwandlung in Säure schützt (Seite 592). Davy fand auf diesem Wege, dass die Borsäure 68 Proc. Sauerstoff enthalte, Berzelius, dass der Sauerstoffgehalt über 60 Proc. betrage. Die genaue Zusammensetzung der Säure berechnete Berzelius aus der Analyse des Borax, mit Zugrundelegung der Davy'schen Zahl für den Sauerstoffgehalt der Säure, auf folgende Weise, welche ein Beispiel ist für eine sehr indirecte Bestimmung der Zusammensetzung eines Körpers. Drei Versuche ergaben den Wassergehalt des Borax zu 47,1 Procent und ein Versuch ergab den Gehalt an Natron zu 16,31 Proc. In 47,1 Wasser sind 41,87 Sauerstoff in 16,31 Natron sind 4,18 Sauerstoff enthalten, woraus sich offenbar ergiebt, dass der letztere den zehnten Theil des ersteren ausmacht, dass also im Borax auf 10 Aeq. Wasser (10 HO) 1 Aeq. Natron (1 NaO) enthalten ist. Hiernach berechnet, wird der Natrongehalt des Borax 16,33 Proc. (4,18 : 16,31 = 4,187 : 16,33) und es bleiben also für Borsäure 36,57 Proc. übrig [100 — (47,1 + 16,33)]. Wird, nach Davy, der Sauerstoffgehalt der Borsäure zu 68 Proc. angenommen, so berechnet sich die Sauerstoffmenge in 36,57 Borsäure zu 24,867 und es ergiebt sich, dass der Sauerstoffgehalt der Borsäure im Borax das Sechsfache von dem des Natrons ist, dass er also 6 × 4,187 = 25,12 beträgt. 36,57 Borsäure bestehen hiernach aus 25,12 Sauerstoff und 11,45 Bor und 100 Borsäure also aus 31,19 Bor und 68,81 Sauer-

stoff. Die berechnete Zusammensetzung des Borax ist nach diesen Versuchen:

47,10	Wasser,	enthaltend 41,87	Sauerstoff
16,33	Natron	„ 4,187	„
25,12	Sauerstoff	} Borsäure.	
11,45	Bor		

Auf 31,2 Natron (1 Aeq.)*) kommen daher 90 Wasser (10 Aeq.) und 69,876 Borsäure worin 48,08 Sauerstoff (6 Aeq.) und 21,796 Bor. Wird der Borax als ein neutrales Salz angesehen, als ein Salz, in welchem auf 1 Aeq. Natron 1 Aeq. Borsäure kommt, so enthält die Borsäure im Aequivalente 6 Aeq. Sauerstoff. Lässt man dann die 21,796 Bor für 1 Aeq. Bor gelten, so wird die Formel der Säure BO_6, lässt man diese Gewichtsmenge aber für 2 Aeq. gelten, so wird die Formel der Säure: B_2O_6 und das Aequivalent des Bors $\frac{21,796}{2} = 10,898$. Berzelius gab Anfangs der Borsäure die Formel: BO_6 und Ebelmen führt noch jetzt für den Borsäureäther die Formel: C_4H_5O, BO_6 auf. Als Berzelius später fand, dass der Borax beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron aus diesem Salze Kohlensäure austreibt, was nicht möglich, wenn er ein neutrales Salz, wurde derselbe von ihm für ein saures Salz, für zweifach borsaures Natron genommen. Aus 1 Aeq. BO_6 wurde dadurch $2\,BO_3$ oder $2\,B_2O_3$ je nachdem man mit 3 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Bor oder 2 Aeq. Bor vereinigt glaubte. Berzelius wählte die einfachste Formel BO_3, wonach das Bor das Aequivalent 10,898 erhielt, das ist 136,2, wenn O = 100. Dumas hat aus dem specifischen Gewichte des Borsuperchlorids berechnet, dass dasselbe 3 Aeq. Chlor enthält, und da dies Chlorid mit der Borsäure correspondirt, nämlich beim Zusammentreffen mit Wasser gerade auf in Borsäure und Salzsäure zerfällt, so muss die Borsäure 3 Aeq. Sauerstoff enthalten. Ob aber die Menge von Bor, welche mit 3 Aeq. Sauerstoff vereinigt ist, ein Aequivalent oder zwei Aequivalente beträgt, darüber lässt sich mit einiger Sicherheit Nichts sagen.

Laurent (Journal für praktische Chemie, Bd. 47, Seite 415) hat neuerlichst Berzelius Versuche über den Wassergehalt des Borax wiederholt und den Wasserverlust beim Glühen etwas grösser, nämlich zu 47,15 bis 47,2 Proc. gefunden (Berzelius Zahl ist 47,1). Daraus ergiebt sich das Aequivalent des Bors, wenn die Borsäure BO_3, zu 11, wie es die folgende berechnete Zusammensetzung des Borax zeigt:

2 B	22	
6 O	48	
NaO	31	
10 Aq.	90	= 47,12 Proc.
	191	

*) Es sind in der Berechnung die von Berzelius angenommenen Aequivalente beibehalten worden: NaO = 31,2 . O = 8,013.

Die Eigenschaften der weingeistigen Auflösung der Borsäure, mit grüner Flamme zu verbrennen, benutzt man, um die Gegenwart der Borsäure in den Salzen, besonders auch in den Mineralien, darzuthun. Man pulverisirt das Salz oder das Mineral höchst fein, mengt es mit concentrirter Schwefelsäure, dampft etwas ein, um etwa vorhandene Chloride zu zersetzen (indem Chloräther ebenfalls mit grünlicher Flamme verbrennt), übergiesst den Rückstand mit Weingeist und zündet denselben an. Besonders wenn die Flamme dem Erlöschen nahe ist, erhält sie deutlich eine schöne grüne Färbung, wenn auch nur eine geringe Menge von Borsäure vorhanden ist, und taucht man von Zeit zu Zeit in den brennenden Weingeist die Spitze eines Glasstabes, so brennt das daran Haftende mit rein grüner Flamme.

So leicht es ist, die Borsäure nachzuweisen, so schwierig ist die quantitative Bestimmung derselben. Die Säure geht, wie schon oben gesagt, mit keiner Base eine so unlösliche Verbindung ein, dass sie mit Erfolg aus ihren Lösungen gefällt werden könnte. Das schwerlöslichste Salz ist das Borfluorkalium, aber auch als solches lässt sich die Borsäure nicht bestimmen. Der gewöhnlichste Weg der Bestimmung ist die Bestimmung aus dem Verluste. Man ermittelt nämlich die Gewichtsmenge aller übrigen vorhandenen Körper und bringt für Borsäure in Rechnung, was dann am Gewichte der angewandten Substanz fehlt. Da die Borsäure bei der quantitativen Bestimmung der Körper häufig störend in den Weg tritt, so muss man dieselbe gewöhnlich vorher entfernen. Dies geschieht am besten dadurch, dass man die borsäurehaltigen Verbindungen mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt, wobei die Borsäure als Fluorbor verjagt wird. Auch durch Behandeln der Verbindungen mit Schwefelsäure und Alkohol lässt sich die Borsäure als Borsäureäther verflüchtigen (H. Rose, dessen Handbuch der analytischen Chemie, auch Pharmaceutisches Centralblatt, 1850, S. 584).

Stickstoffbor.

Stickstoffbor. Formel: BN. — In 100: Bor 44,4, Stickstoff 55,6. — Im Jahre 1842 erhielt Balmain durch Schmelzen von Borsäure mit Cyankalium und Auswaschen der geschmolzenen Masse als Rückstand einen weissen leichten porösen Körper, der sich durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalilösungen auszeichnete, mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickelte und in der äusseren Löthrohrflamme mit schön grünem phosphorischem Scheine leuchtete. Ohne eine Analyse anzustellen, nahm Balmain diesen Körper für Stickstoffborkalium, das heisst für eine Verbindung von Kalium mit Stickstoffbor. Die Versuche, das Stickstoffbor aus der Verbindung abzuscheiden, schlugen fehl, wohl aber gelang die Darstellung analoger Verbindungen aus anderen Metallcyanüren (Journal für praktische Chemie, Bd. 27, S. 422). Ein Jahr später machte Balmain bekannt, dass es ihm gelungen sei, das Stickstoffbor durch Glühen von 7 Thln. fein gepulverter wasserfreier

bung ertheilte, aber nicht phosphorescirte. Er gab demselben, auf Grund der vermeintlichen Eigenschaft, sich wie das Cyan mit den Metallen zu verbinden, und weil diese vermeintlichen Verbindungen, alle, die Eigenschaft besassen, in der oxydirenden Flamme des Löthrohrs mit eigenthümlich schönem phosphorescirendem Lichte zu glühen, den Namen Aethogen (von αἰθός, leuchtend). Die Verbindungen nannte er Aethionide und er gab an, dass dieselben durch Erhitzen von Quecksilbercyanid, Schwefel, Borsäure und Schwefelmetallen erhalten werden könnten (Journal für praktische Chemie, Bd. 30, S. 14). Ohngefähr wieder ein Jahr später veröffentlichte Balmain, dass seine früheren Angaben über die eben besprochenen Körper in manchen Beziehungen unrichtig seien, dass alle von ihm als Aethionide beschriebenen Körper ein und derselbe Körper, nämlich eine neue Verbindung von Bor und Stickstoff seien, welche sich am einfachsten durch Erhitzen von 12 Thln. Quecksilbercyanid, $1^1/_2$ Thl. Borsäure und 1 Thl. Schwefel darstellen lasse, und welche sich von der mittelst Mellan erhaltenen Verbindung dadurch unterscheide, dass sie nicht, wie diese, durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und durch Salpetersäure zersetzt werde und dass sie vor dem Löthrohre nicht phosphorescire. Ob die beiden Verbindungen in der Zusammensetzung verschiedene oder isomere seien, liess er dahingestellt (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 32, S. 494).

Wöhler, welcher gefunden hatte, dass das phosphorescirende Stickstoffbor Balmain's vortheilhaft durch Glühen eines wasserfreien Gemenges von Borax und Blutlaugensalz bereitet werden könne, erhielt dasselbe neuerlichst durch Glühen eines Gemenges aus Borax und Salmiak und fand dafür die oben mitgetheilte Formel. Um auf letztere Weise das Stickstoffbor darzustellen, vermischt man sehr innig 1 Thl. reinen vollkommen entwässerten Borax mit 2 Thln. getrockneten Salmiak, beide sehr fein zerrieben, füllt das Gemenge in einen Platintiegel und erhitzt es darin, bedeckt, bis zum vollen Glühen. Man erhält eine weisse, ungeschmolzene poröse Masse, die man, fein zerrieben, mit einer grösseren Menge Wassers, dem etwas Salzsäure zugemischt ist, längere Zeit bis zum vollen Sieden erhitzt. Das Stickstoffbor scheidet sich als weisses Pulver ab, welches man auf einem Filter sammelt, mit heissem Wasser auswäscht und trocknet.

Das so erhaltene Stickstoffbor ist ein vollkommen weisses leichtes Pulver, das selbst bei 500facher Vergrösserung keine Spur von Krystallisation zeigt. Es lässt sich talkartig auf die Haut einreiben und ertheilt dieser grosse Glätte. In den Kanten einer Flamme leuchtet es mit glänzendem grünlich weissem Lichte. Es ist bei Nickelschmelzhitze unschmelzbar und unveränderlich. In der mit Sauerstoffgas angeblasenen Alkoholflamme verbrennt es mit grünlich weisser, schwacher Flamme. Es erleidet keine Veränderung, weder durch Salpetersäure und

Salzsäure, noch durch concentrirte Alkalilösungen, noch durch Glühen in Wasserstoffgas oder Chlorgas. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt es reichlich Ammoniak und in einem Strome Wasserdampf wird es schon bei mässiger Glühhitze vollständig in Ammoniak und Borsäure verwandelt, wobei sich die letztere grossentheils mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. In einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser bis zu 300° C. erhitzt entstehen daraus langsam Ammoniak und Borsäure, eben so wird er auch durch lange anhaltende Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, bei Siedhitze, und durch concentrirte Flusssäure allmälig zerlegt.

Beim Glühen mit leichtreducirbaren Metalloxyden veranlasst es, unter Reduction der Oxyde, das Auftreten von Stickstoffoxyd oder salpetrigen Dämpfen.

Das merkwürdigste Verhalten zeigt das Stickstoffbor beim Glühen mit wasserfreiem kohlensauren Kali; es verwandelt sich nämlich damit gerade auf in borsaures und cyansaures Kali, es zersetzt also die Kohlensäure und reducirt daraus den Kohlenstoff, der sich mit dem Stickstoff vereinigt: BN und 2 (Ka O, CO_2) geben: Ka O, BO_3 und Ka O, C_2 NO. Ein Gemenge aus Stickstoffbor und kohlensaurem Kali in diesem Aequivalentverhältnisse (3 Thle. : 17 Thle.) schmilzt bei einer Temperatur, bei welcher kohlensaures Kali nicht schmelzen würde, leicht und ruhig zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinisch weissen Masse erstarrt. Diese besteht aus beinahe gleichen Gewichtstheilen borsaurem und cyansaurem Kali. Wendet man Stickstoffbor im Ueberschusse an, so bildet sich zugleich viel Cyankalium.

Der Stickstoffgehalt des Stickstoffbors wurde von Städeler durch Glühen mit Natronkalkhydrat und quantitative Bestimmung der Menge des aufgetretenen Ammoniaks durch Platinlösung ermittelt. Der Borgehalt wurde durch Erhitzen mit einem bestimmten Gewichte fein zerriebenen trockenen salpetersauren Bleioxyds gefunden. Was nämlich der geschmolzene Rückstand mehr wog, als das Bleioxyd, welches von dem salpetersauren Bleioxyd zurückbleiben musste, konnte nur Borsäure sein, aus welcher die Menge des Bors berechnet wurde. Für Bor wurde als höchste Zahl 42,66 Proc., für Stickstoff als höchste Zahl 51,36 Procent erhalten, so dass sich ein Verlust von nahe 6 Procent ergab, welcher aus Sauerstoff bestehen musste, da die Abwesenheit von Chlor und Natrium dargethan worden war. Das auf angegebene Weise bereitete Stickstoffbor enthält also stets eine gewisse Menge Borsäure, die bis jetzt noch nicht davon getrennt werden konnte (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd, 74, S. 75).

Borsupersulfid.

Schwefelbor. Formel: BS_3. — In 100: Bor 18,64, Schwefel 81,36. — Zum Weissglühen erhitztes Bor verbrennt in Schwefeldampf mit rothem Lichte zu Schwefelbor, indess erfolgt die Umwandlung nicht vollständig, weil die entstehende Verbindung einen Theil des Bors überzieht, und so vor

erkalten, sondern hält man es glühend bis der Schwefeldampf condensirt ist, so zersetzt sich dasselbe mit Wasser, unter Erhitzung, gerade auf in Borsäure und Schwefelwasserstoff, woraus sich die oben mitgetheilte Formel ergiebt: BS_3 und 3 HO geben: BO_3 und 3 HS (Seite 596). Erkaltet hingegen das Schwefelbor in Schwefeldampf, so giebt es bei der Zersetzung durch Wasser, neben Borsäure und Schwefelwasserstoff auch noch Schwefel als Lac Sulfuris, was auf eine höhere Schwefelungsstufe schliessen lässt (Berzelius).

Borsuperchlorid.

Chlorbor. — Formel: BCl_3 oder $B^{v}Cl_6$. — In 100: Bor 9,37, Chlor 90,63. — Ungeglühtes Bor entzündet sich von selbst in Chlorgas und verbrennt zu gasförmigem Borsuperchlorid.

Zur Darstellung des Superchlorids leitet man trocknes Chlorgas über Bor, welches in einer Kugelröhre erhitzt wird; das gasförmige Product lässt man über Quecksilber treten, von welchem das überschüssige Chlor absorbirt wird (Berzelius). — Mit Kohlenoxydgas gemengt erhält man das Superchlorid, wenn man auf ähnliche Weise trocknes Chlorgas über ein inniges Gemenge aus geschmolzener Borsäure und Kohle leitet, das man in einer Porzellanröhre stark glüht. Die reducirende Wirkung der Kohle wird hierbei durch das Chlor unterstützt, es entstehen Kohlenoxyd und Chlorbor: BO_3 und 3 C und 3 Cl geben: 3 CO und BCl_3. Das Kohlenoxydgas lässt sich nicht entfernen. Dieser Weg der Bildung des Superchlorids ist bemerkenswerth, weil auf demselben viele flüssige und starre flüchtige Chlorverbindungen aus den Sauerstoffverbindungen erhalten werden können (siehe Kieselsuperchlorid, Aluminiumchlorid).

Das Borsuperchloridgas ist farblos. Es bildet an der Luft weisse Nebel, indem durch Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft, Salzsäuredampf und Borsäure gebildet werden. In Folge dieser Zersetzung riecht es stechend sauer. Von Wasser wird es absorbirt, aber auf gleiche Weise in Salzsäure und Borsäure verwandelt (BCl_3 und 3 HO geben BO_3 und 3 HCl). Alkohol absorbirt das Gas ebenfalls und nimmt davon einen ätherartigen Geruch an. Das specifische Gewicht ist von Dumas 4,079 gefunden worden; 1 Vol. des Gases enthält $1^1/_2$ Vol. Chlorgas:

$1^1/_2$ Vol. Chlorgas	3,675
Bor	0,380
1 Vol. Borsuperchlorid . .	4,055.

Die 0,380 Bor werden für das Gewicht von $^1/_4$ Vol. Bordampf gehalten und es vereinigen sich daher 1 Vol. Bordampf und 6 Vol. Chlorgas zu 4 Vol. Borsuperchlorid, welche das Aequivalentvolum bilden. Wenn nun nach Dumas das Borsuperchlorid nach der Formel BCl_3 zu-

sammengesetzt ist, so muss die damit correspondirende Borsäure die Formel BO_3 erhalten (Seite 599).

Mit Ammoniak bildet das Borsuperchlorid eine starre flüchtige Verbindung, welche, in Wasser gebracht, Salmiak und borsaures Ammoniumoxyd liefert.

Borsuperfluorid.

Fluorbor. — Formel: BFl_3. Aequivalent: 68 oder 850. — In 100: Bor 16,17, Fluor 83,83.

Diese von Gay-Lussac und Thénard entdeckte Verbindung ist ein Gas und wird erhalten, wenn man 2 Thle. Flussspath und 1 Thl. verglaste Borsäure fein gepulvert innig mengt, und in dem hintern Theile eines Flintenlaufs, dessen Zündloch vernagelt ist, der Weissglühhitze aussetzt. Man leitet das Gas mit Hülfe einer Gasleitungsröhre, welche mittelst eines durchbohrten Korkes in dem Laufe befestigt ist, über Quecksilber, da es von Wasser sehr begierig absorbirt und zersetzt wird. Das Resultat des chemischen Processes lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$3\,CaFl \text{ und } 7\,BO_3 \text{ geben } 3(CaO, 2\,BO_3) \text{ und } BFl_3.$$

Bequemer gewinnt man das Borsuperfluorid durch Erwärmen eines innigen Gemenges aus 1 Thl. verglaster Borsäure und 2 Thln. Flussspath oder aus gleichen Theilen geschmolzenem Borax und Flussspath mit 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem gläsernen Gasentbindungsapparate oder einer Retorte. Die Reaction, durch welche es auf diesem Wege gebildet wird, lässt sich auf folgende Weise darstellen:

$$3\,CaFl \text{ und } BO_3 \text{ und } 3\,(HO, SO_3) \text{ geben } 3\,(CaO, SO_3) \text{ und } 3\,HO \text{ und } BFl_3.$$

Auf diese Weise erhalten, ist es indess nicht frei von Kieselsuperfluorid, welches von der Kieselsäure des Flussspaths und des Glases herrührt, auch resultirt keineswegs die theoretisch berechnete Menge, da durch Einwirkung des Wassers auf dasselbe Fluorborsäure gebildet wird, welche bei stärkerem Erhitzen überdestilliren kann (siehe unten).

Das Borsuperfluorid wirkt nicht auf Glas, es kann in Glasgefässen über Quecksilber aufgesammelt werden. Es ist farblos, bildet aber, wenn es an die Luft kommt, dicke weisse Dämpfe. Sein specifisches Gewicht ist nach J. Davy 2,371, nach Dumas 2,312. Dumas fand, dass 1 Vol. desselben $1^1/_2$ Vol. Fluorgas enthält. Hiernach bilden 1 Vol. Bordampf und 6 Vol. Fluorgas 4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Fluorborgas und ist das berechnete specifische Gewicht 2,350 oder 2,125 (S. 603). Von Faraday wurde es, im Kohlensäurebade unter der Luftpumpe zu einer farblosen sehr beweglichen Flüssigkeit verdichtet.

Das Gas wirkt ausserordentlich ätzend und fressend, es verkohlt und zerstört Holz und organische Substanzen, wie es die Schwefelsäure

thut. Selbst bei Hellrothglühhitze wird es nicht durch Eisen und die gewöhnlichen Metalle zerlegt, aber Kalium, Natrium und die Metalle der alkalischen Erden zersetzen es in der Rothglühhitze; es wird Bor durch das Kalium ausgeschieden und ein Doppelfluorid von Bor und Kalium gebildet.

Wasser absorbirt das Fluorbor mit sehr grosser Begierde, indem es nach J. Davy sein 700faches Volumen davon aufnimmt. Das Volumen des Wassers wird dadurch beträchtlich grösser, und das specifische Gewicht erhöht sich auf 1,770. Die Lösung entlässt beim Erwärmen anfangs Gas ($^1/_5$); später destillirt sie bei hoher Temperatur unverändert über und gleicht dann im Aeussern der concentrirten Schwefelsäure. Hierbei ist nun die Frage zu erörtern, ob diese Flüssigkeit oder Lösung wirklich nur eine Auflösung des Superfluorids in Wasser darstellt, oder aber ob in derselben, in Folge der Zersetzung des Superfluorids durch Wasser, entweder ein Gemenge von Borsäure und Flusssäure oder eine Verbindung dieser beiden Säuren, eine Fluorborsäure, enthalten ist. Wenn die Flüssigkeit das Superfluorid unverändert enthielte, oder wenn in ihr Borsäure und Fluorwasserstoffsäure im isolirten Zustande vorkämen, so müssten beim Neutralisiren derselben mit Basen Gemenge von Borsäure-Salzen und Fluoriden entstehen. Nun werden aber unter diesen Umständen wirkliche Doppelsalze gebildet, welche auf 3 Aeq. Fluormetall 1 Aeq. Borsäure-Salz enthalten und es ist daher unzweifelhaft, dass die fragliche Flüssigkeit eine correspondirende Wasserstoffverbindung, eine nach der Formel: $HO, BO_3 + 3\,HFl$ zusammengesetzte Fluorborsäure enthält.

Die bequemste Art und Weise, sich die Fluorborsäure darzustellen, ist: Borsäure in kleinen Antheilen in Fluorwasserstoffsäure bis zur Sättigung aufzulösen. Die Lösung wird dann im Wasserbade concentrirt und im Platintiegel bei aufgelegtem Deckel gekocht, bis die hervorkommenden Dämpfe sich in der Luft zu einem dichten Rauche condensiren, worauf man den Inhalt des Tiegels unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure erkalten lässt. Die so erhaltene Säure hat das specifische Gewicht 1,584 (Berzelius). Wenn man auf oben angegebene Weise Flussspath und Borsäure mit Schwefelsäure erhitzt, so geht, nachdem anfangs Borsuperfluorid entwichen, später Fluorborsäure in die Vorlage über.

Wie schon erwähnt, gleicht die Fluorborsäure im Aeussern dem Vitriolöl; sie verkohlt auch wie dieses organische Substanzen und verwandelt Alkohol in Aether. Die Säure von 1,584 specifischem Gewicht enthält nach Berzelius 2 Aeq. Wasser, ist also $HO, BO_3 + 3\,HFl + aq.$, und die Säure, welche nach dem Entweichen von Borsuperfluorid unverändert überdestillirt, entspricht ohngefähr der Formel: $HO, BO_3 + 3\,HFl$. Die Salze, welche die Fluorborsäure giebt, lassen sich, ausser durch Neutralisiren der Säure auch durch Verdampfen der in dem ent-

sprechenden Verhältnisse gemischten Lösungen von Borsäure-Salzen und Fluoriden darstellen.

Eine verdünnte Lösung des Fluorbors in Wasser zersetzt sich, nach Berzelius, allmälig von selbst, indem sich aus ihr, bei niederer Temperatur, ein Viertheil ihres Bors als krystallisirte Borsäure, ausscheidet, während eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure und Fluorbor in Auflösung bleibt, welche er Borfluorwasserstoffsäure nennt und deren Formel hiernach HFl, BFl_3 sein muss:

$$(4\,BFl_3 \text{ und } 3\,HO \text{ geben } BO_3 \text{ und } 3\,HFl, 3\,BFl_3).$$

Mit basischen Oxyden zusammengebracht wird der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure gegen das Metall der Oxyde ausgetauscht, und es entstehen die sogenannten Borfluormetalle (siehe Kieselsuperfluorid). Die Borfluorwasserstoffsäure kann hiernach als Fluorwasserstoffsäure, gepaart mit Borsuperfluorid, betrachtet werden: $HFl^\frown BFl_3$. Dampft man die Lösung der Säure ein, so geht zuerst Fluorwasserstoffsäure weg und es bleibt Fluorborsäure. Im verdünnten Zustande greift die Borfluorwasserstoffsäure Glas nicht an, wird sie aber in Glasgefässen concentrirt, so wirkt die Fluorwasserstoffsäure auf das Glas. Vermischt man sie mit mehr Borsäure, so greift sie Glas nicht an und man erhält Fluorborsäure aus der Fluorwasserstoffsäure (Berzelius).

Kiesel.

Silicium. — Zeichen: Si. — Aequivalent: 21,36 oder 267 (266,8 Pelouze, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 204; nach Berzelius: 22,18 oder 277,3), unter der Annahme, dass die Kieselsäure nach der Formel: $Si\,O_3$ zusammengesetzt ist; — oder $^2/_3$ dieser Zahlen, also 14,24 oder 178 nach den Chemikern, welche der Kieselsäure die Formel: $Si\,O_2$ geben (Gaudin, Kühn, Gmelin, Einbrodt); Gmelin hat für die Zahl 14,24 die Zahl 15, wodurch die Zahl 178 zu 187,5 wird; — oder $^1/_3$ dieser Zahlen, also 7,12 oder 89, wenn die Kieselsäure der Formel: Si O entspricht (Ebelmen, Journal für praktische Chemie, Bd. 37, S. 347; auch Pelouze a. o. a. O. Siehe übrigens bei Kieselsäure). — Specifisches Gewicht des Dampfes (hypothetisches), in der Voraussetzung, dass 3 Vol. Kieselsuperchlorid durch Vereinigung von 6 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Kieseldampf gebildet werden, dass also in 1 Vol. Kieselsuperchlorid $^1/_3$ Vol. Kieseldampf enthalten ist: 2,952 oder 2,67 — oder $^2/_3$ dieser Zahlen, bei der Annahme, dass 1 Vol. Kieselsuperchlorid aus 2 Vol. Chlorgas und $^1/_3$ Vol. Kieseldampf entsteht — oder $^1/_3$ dieser Zahlen, wenn vorausgesetzt wird, dass 1 Vol. Kieselsuperchlorid von 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Kieseldampf gebildet ist (siehe Kieselsuperchlorid).

Der Kiesel gehört zu den verbreitetsten Bestandtheilen der uns bekannten Erdschicht; er kommt indess niemals frei vor, sondern stets mit Sauerstoff zu Kieselsäure verbunden. Die Mehrzahl der Mineralien besteht aus Kieselsäure-Salzen, und viele bekannte Mineralien, z. B. Bergkrystall, Quarz (Kieselstein), Sand, Feuerstein *), sind mehr oder weniger reine Kieselsäure (siehe Kieselsäure). Berzelius gelang es im Jahre 1823 zuerst, den Kiesel im reinen, isolirten, Zustande abzuscheiden, und was wir über die Darstellung und über die Eigenschaften dieses Elements wissen, verdanken wir diesem Chemiker.

Die Kieselsäure kann durch Erhitzen mit Kalium, welches den Sauerstoff derselben aufnimmt, zerlegt werden. Die Zerlegung ist indess sehr unvollständig, man erhält den Kiesel gemengt mit Kieselsäure und unlöslichem kieselsaurem Kali und ein Theil desselben wird als Kieselkalium aufgelöst.

Wenn man Kieselflusssäure mit Kali neutralisirt, so erhält man Fluorkieselkalium: $3 KaFl, 2 SiFl_3$, aus welchem sich durch Kalium der Kiesel auf dieselbe Weise abscheiden lässt, wie das Bor aus dem Fluorborkalium: $3 KaFl, 2 SiFl_3$ und $6 Ka$ geben $9 KaFl$ und $2 Si$. Man bringt das scharf getrocknete unlösliche Salz mit $^8/_{10}$ bis $^9/_{10}$ seines Gewichts Kalium in eine Röhre von Glas oder Eisen, erwärmt diese bis zum Schmelzen des Kaliums und bewerkstelligt mit Hülfe eines Eisendrahtes eine möglichst innige Mengung. Hierauf erhitzt man stärker über der Spirituslampe; der Inhalt der Röhre wird auf einmal glühend, indem das Kalium auf Kosten des Fluors des Fluorkiesels verbrennt, und es bildet sich eine leberbraune Masse von Fluorkalium und Kieselkalium, der noch unzersetztes Salz beigemengt sein kann. Man bringt dieselbe in kaltes Wasser; es entwickelt sich Wasserstoffgas in reichlicher Menge, indem das Kalium des Kieselkaliums zu Kali oxydirt und der Kiesel abgeschieden wird. Der abgeschiedene Kiesel ist dann durch Decanthiren, Aufgiessen von Wasser u. s. w. auf das Sorgfältigste von allen auflöslichen Substanzen zu befreien. Die ersten Waschwasser werden alkalisch von dem Gehalte an Kalihydrat; so lange dies der Fall ist, muss Wärme vermieden werden, weil mit deren Unterstützung das freie Alkali die Oxydation des Kiesels bewirkt; später erhält das Waschwasser eine saure Reaction, indem sich zuletzt das schwerlösliche und sauer reagirende Fluorkieselkalium auflöst, welches der Zersetzung entgangen ist. Je weniger man Kalium anwendet, desto beträchtlicher ist der Rückhalt von diesem schwer zu entfernenden Salze, aber ein zu grosser Ueberschuss von Kalium darf ebenfalls nicht genommen werden, weil sich in diesem Falle ein in Wasser ganz auflösliches Kieselkalium bildet.

Am bequemsten lässt sich der Kiesel durch Zersetzung des Kieselsu-

*) Der Anfänger beachte, dass Kieselsteine, welche man im gewöhnlichen Leben wohl auch Kiesel nennt, nicht das Element sondern die Sauerstoffverbindung (Kieselsäure) sind.

perchlorids: $SiCl_3$ (Chlorkiesels)mittelst Kalium darstellen. Man erhitzt das Kalium in einer Kugelröhre in dem Dampfe des Superchlorids, den man in einer kleinen Retorte, welche mit der Kugelröhre in Verbindung steht, durch Kochen aus dem flüssigen Chloride entwickelt. Das Kalium verbrennt in dem Dampfe und man erhält zuletzt Chlorkalium und Kiesel für Chlorkiesel und Kalium: ($SiCl_3$ und 3 Ka geben 3 Ka Cl und Si). Das Product der Verbrennung in Wasser geworfen, entwickelt lebhaft Wasserstoffgas von vorhandenem Kieselkalium und der Kiesel setzt sich ab. Anstatt des Kieselsuperchlorids kann man nach Berzelius auch Kieselsuperfluorid anwenden, wo dann Fluorkieselkalium entsteht, welches sich, wegen seiner Schwerlöslichkeit, nur durch anhaltendes Auswaschen entfernen lässt.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Kiesel ist ein dunkelbraunes Pulver, welches die Finger stark beschmutzt und die Elektricität nicht leitet. Er wird weder von Wasser noch von Schwefelsäure und Salpetersäure, auch nicht von einem Gemenge aus Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst oder oxydirt. Flusssäure löst ihn schon in der Kälte unter Bildung von Fluorkiesel und Entwickelung von Wasserstoffgas auf (Si und 3 HFl geben $SiFl_3$ und 3 H) und dasselbe thut in der Wärme eine concentrirte Auflösung von Aetzkali (Si und KaO und 3 HO geben Ka O, SiO_3 und 3 H).

In atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas erhitzt, entzündet sich der Kiesel sehr leicht, verbrennt aber doch nur theilweise, indem die gebildete Kieselsäure den unverbrannten Antheil des Kiesels überzieht und dadurch vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützt. Selbst wenn der Kiesel vor dem Verbrennen fast bis zum Glühen erhitzt worden, also vollkommen ausgetrocknet worden war, entsteht bei der Verbrennung etwas Wasser, so dass derselbe also im ungeglühten Zustande stets etwas Wasserstoff enthält, was davon herrührt, dass bei der Zersetzung des Kieselkaliums durch Wasser, an die Stelle des Kaliums zum Theil Wasserstoff tritt. Erhitzt man den Kiesel in einem bedeckten Platintiegel, welcher ohngefähr bis zur Hälfte damit angefüllt ist, sehr langsam, so verbrennt fast nur der Wasserstoff, und steigert man dann die Temperatur zum Weissglühen, so schrumpft er zusammen, wird dunkel chocoladenbraun und so dicht, dass er in concentrirter Schwefelsäure untersinkt. Despretz gelang es, den Kiesel mittelst einer äusserst kräftigen galvanischen Batterie zu einer Kugel zu schmelzen (Seite 592).

Die Veränderung der physikalischen Eigenschaften, welche der Kiesel durch Glühen erleidet, ist auch von einer Veränderung seines chemischen Verhaltens begleitet. Vor dem Glühen, wie erwähnt, leicht löslich in Flusssäure und heisser Kalilauge und leicht entzündlich, wird er nun nach dem Glühen weder von Flusssäure noch von Kalilauge angegriffen, und entzündet er sich dann nicht mehr in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas, selbst wenn man ihn mit dem Löthrohre sehr stark erhitzt. Wegen der Unlöslichkeit in Flusssäure

das man etwas Flusssäure über demselben abdampft. Diese giebt mit der Kieselsäure flüchtiges Kieselsuperfluorid. Entschiedener noch als das Bor tritt daher der Kiesel in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen auf. Berzelius nennt den Kiesel vor dem Glühen Alphakiesel (αSi), nach dem Glühen Betakiesel (βSi). Es wird sich später zeigen, dass auch die Kieselsäure in zwei verschiedenen Zuständen erhalten werden kann und möglich ist es, dass sie in dem einen Zustande αSi, in dem anderen βSi enthält.

Mit trocknem kohlensaurem Kali oder Natron gemengt und geglüht, wird der Kiesel in jedem Zustande vollständig oxydirt; es entsteht kieselsaures Kali oder Natron. Die Wirkung auf die Kohlensäure der Salze ist von Feuererscheinung begleitet und es wird Kohlenstoff frei. Aetzende Alkalien geben, mit Kiesel geschmolzen, ebenfalls kieselsaure Alkalien, indem der Kiesel auf Kosten des Sauerstoffs ihres Hydratwassers, also unter Wasserstoffentwickelung, oxydirt wird.

Trägt man Kiesel in geschmolzenen Salpeter, so findet keine Einwirkung Statt, und steigert man selbst die Temperatur bis zum mässig starken Glühen, so zeigt sich doch nur eine geringe Einwirkung; erhitzt man aber stärker, bis zum vollen Weissglühen, so erfolgt äusserst heftige Reaction. Es ist in diesem Falle das, durch Zersetzung des Salpeters in sehr hoher Temperatur entstehende Kali, welches die Oxydation des Kiesels zu Kieselsäure veranlasst, in Folge seines Strebens, sich mit einer Säure zu vereinigen (prädisponirende Verwandtschaft). Setzt man daher dem schmelzenden Gemenge aus Salpeter und Kiesel etwas Alkali oder kohlensaures Alkali hinzu, so erfolgt sofort Oxydation des Kiesels unter heftiger Verpuffung.

Im Schwefeldampf und in Chlorgas verbrennt erhitzter Kiesel zu Schwefelkiesel und Chlorkiesel (siehe diese).

Verbindungen des Kiesels.

Wie das Bor bildet auch der Kiesel mit Sauerstoff nur eine einzige Verbindung, die Kieselsäure.

Kieselsäure.

Kieselerde. — Formel: SiO_3. Aequivalent: 45,36 oder 567 (Berzelius). — SiO_2, Aequivalent: 30,24 oder 378 (Gmelin, Kühn u. m. A.); Gmelin hat indess für 30,24 die Zahl 31. — SiO, Aequivalent: 15,12 oder 189 (Ebelmen, Dumas u. m. A.). — In 100: Kiesel 47,1, Sauerstoff 52,9.

Die Kieselerde wurde in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, besonders durch Bergmann, als eine eigenthümliche, von der Kalkerde

und Thonerde verschiedene Erde erkannt. Bald nach der Entdeckung der Alkalimetalle zeigte Berzelius, dass dieselbe aus Sauerstoff und einem eigenthümlichen Elemente bestehe, aber erst viel später gelang es ihm, dies Element, den Kiesel, im reinen Zustande abzuscheiden (siehe Kiesel). Smithson betrachtete im Jahre 1811 zuerst die Kieselerde als eine schwache Säure und jetzt wissen wir, dass sie eine der wichtigsten und eine der verbreitetsten Säuren des Mineralreichs ausmacht.

Sie kommt im Mineralreiche theils frei, theils mit Basen zu Kieselsäure-Salzen (Silicaten) verbunden vor. Die freie Kieselsäure ist entweder krystallisirt oder doch krystallinisch, oder aber sie ist amorph; in jenem Falle ist sie wasserfrei, in diesem Falle enthält sie wechselnde Mengen von Wasser. Die Grundform der krystallisirten natürlichen Kieselsäure ist ein Rhomboëder, dieselbe erscheint indess sehr selten rein; die Krystalle stellen meistens sechsseitige Prismen dar, welche durch ein halbes Dihexaëder, durch eine sechsseitige Pyramide, zugespitzt sind Häufig ist das Prisma sehr kurz oder es verschwindet fast ganz, so dass man nur die Pyramide bemerkt.

Nur die wichtigsten und interessantesten von den Mineralien, welche aus Kieselsäure bestehen oder welche doch freie Kieselsäure in überwiegender Menge enthalten, können hier aufgeführt werden. Die durch Glanz und Durchsichtigkeit ausgezeichneten, sich in eine sechsseitige Pyramide endenden Prismen von Kieselsäure haben den Namen Bergkrystall erhalten. Sie finden sich vorzüglich im Urgebirge, in grossen Drusenräumen (Krystallhöhlen, Krystallkellern) im Quarz, namentlich in der Schweiz und auf Madagascar.

Der Quarz ist ebenfalls krystallisirte oder krystallinische Kieselsäure. Die Krystalle desselben stellen meist sechsseitige Pyramiden dar, weil ihre Säulenflächen oft bis auf eine leise Andeutung verschwunden sind und weil sie zu Drusen vereinigt stehen; isolirte vollständige Dihexaëder (doppelt sechsseitige Pyramiden) finden sich selten. Der krystallinische (körnige, dichte) Quarz ist in der Regel weniger rein, weniger durchsichtig, weniger glänzend, er bildet den sogenannten Quarzfels und macht einen Gemengtheil vieler anderer Gesteine aus, so namentlich des Granits und des Gneis. Der Amethyst ist durch Manganoxyd oder eine Eisensäure-Verbindung violett gefärbter krystallisirter Quarz mit stänglicher Absonderung (Heintz, Pogg. Annalen, Bd. 60, S. 523). Die sogenannten Rheinkiesel sind abgerundete Gerölle von Bergkrystall, die gewöhnlichen Kieselsteine sind Quarzgerölle. Der Quarzsand besteht aus Quarzkörnern und im Sandstein sind die Sandkörner durch ein Bindemittel aneinander gekittet. Der Eisenkiesel ist durch eingemengtes Eisenoxyd roth oder Eisenoxydhydrat gelb gefärbter Quarz; der Jaspis ist ein mit Thon und Eisenoxyd, der Kieselschiefer ein mit Thon und Kohle gemengter Quarz.

Der Opal, von welchem zahlreiche Varietäten unterschieden werden — edler Opal, Hyalith, gemeiner Opal, Cacholong? — ist wasserhaltige

amorphe Kieselsäure, ist, wie man sagen kann, eingetrocknete Kieselsäuregallerte. Chalcedon, wozu Onyx, Chalcedonyx, Carneol, Chrysopras, Heliotrop u. m. A. gehören, so wie Hornstein, Feuerstein und Kieselsinter sind ebenfalls im Wesentlichen entweder amorphe Kieselsäure oder Gemenge von dieser und von Quarz. Die verschiedene Färbung, welche dieselben zeigen, rührt bei einigen von Metalloxyden, bei anderen von organischer Substanz her; so verdankt der Carneol seine rothe Farbe dem Eisenoxyd, der Feuerstein die dunkle Farbe organischen Stoffen (Heintz, Pogg. Annalen, Bd. 60, 519).

Der Achat ist ein Gemenge von verschiedenen Kieselmineralien, so von Chalcedon, Jaspis, Carneol u. s. w. Die Versteinerungsmasse versteinerter Pflanzen ist sehr gewöhnlich kieseliger Natur.

Die grosse Gruppe der Kieselmineralien zeigt recht deutlich, wie die Natur aus einem und demselben Körper, durch Abänderung der Form und durch Beimengung geringer Mengen anderer Stoffe, eine grosse Manchfaltigkeit gleichsam neuer Körper erzeugt. Bergkrystall, weisser Sand, Amethyst, Carneol und Feuerstein sind im Wesentlichen nur Kieselsäure, und wie verschieden ist doch das Aeussere derselben!

Die Mehrzahl der Kieselmineralien erleidet ausgedehnte und wichtige Anwendungen. Der Bergkrystall, der Quarz und Sand, der Feuerstein können für technische Zwecke als reine Kieselsäure benutzt werden, so namentlich für die Bereitung von Glas und Porzellan; Amethyst, Carneol, Opal und viele andere sind als Schmucksteine geschätzt; Chalcedon, Achat, Feuerstein liefern dem Chemiker Reibschalen; der Kieselschiefer dient als Probirstein, der Sandstein giebt ein treffliches Baumaterial ab u. s. w.

Von der grossen Classe der natürlichen Kieselsäure-Verbindungen, der Silicate, möge hier nur der bekannte Feldspath (Doppelsalz von kieselsaurem Kali und kieselsaurer Thonerde) und das Zersetzungsproduct desselben, der Thon (kieselsaure Thonerde), erwähnt werden.

Einige Pflanzen entnehmen dem Boden Kieselsäure in namhafter Menge und lagern sie in der Rinde und Oberhaut ab, diesen dadurch Härte und Rauhigkeit ertheilend, so die grösseren Gräser, die rohrartigen Palmen und die Schachthalme. Das Stroh des Getreides ist reich an Kieselsäure; in der glänzenden Rinde des spanischen Rohrs (Stuhlrohrs), des Bambus, in der harten glänzenden Hülle mancher Samen kommt viel Kieselsäure vor, und die Fähigkeit des *Equisetum hiemale* (des Schachtelhalms der Tischler) als Schleifmittel dienen zu können, beruht auf dessen grossem Gehalt an Kieselsäure.

In dem Körper der höher stehenden Thiere findet sich Kieselsäure in verhältnissmässig geringer Menge, von den Infusorien aber wird sie in enormer Menge zur Bildung ihrer Panzer verwandt. Unermessliche Lager solcher Infusorienpanzer kommen an einigen Orten vor; wir wissen durch Ehrenberg, dass der Polirschiefer, der Tripel, der Kieselguhr nur aus diesen Kieselpanzern bestehen und dass sie im Feuerstein und ähn-

lichen kieseligen Mineralien enthalten sind. Gorup-Besanez fand geringe Mengen von Kieselsäure in den Federn der Vögel, Henneberg im Hühnerblute.

Ueberblickt man die grosse Anzahl der Körper, welche Kieselsäure oder Verbindungen der Kieselsäure sind, so stellt sich heraus, dass dieselbe zu den allerverbreitetsten und am häufigsten vorkommenden Stoffen gehört. Die ganze Oberfläche der Erde besteht fast nur aus Kieselsäure und Kieselsäureverbindungen!

Ausgesuchte Stücke von Bergkrystall und von Quarz sind reine oder doch fast reine Kieselsäure. Wirft man dieselben rothglühend in Wasser, so lassen sie sich nachher leicht pulverisiren. Bei dem Glühen nehmen die eisenhaltigen Stellen eine gelbe Farbe an, sie können dann leicht erkannt und ausgeschlagen werden. Um aus der minder reinen natürlichen Kieselsäure oder aus den Silicaten die Kieselsäure darzustellen oder um überhaupt eine Kieselsäure von höchst feiner Zertheilung zu erhalten, wird am besten auf folgende Weise verfahren. Man schmilzt irgend ein Kieselmineral, also Quarz, Sand, Feuerstein u. s. w. fein gepulvert mit dem vierfachen Gewichte gereinigter Potasche (welche im Wesentlichen kohlensaures Kali enthält), oder mit dem dreifachen Gewichte trockener gereinigter Soda, (welche im Wesentlichen aus kohlensaurem Natron besteht), bis die Masse ruhig, ohne Aufschäumen, fliesst, oder man trägt von dem fein gepulverten Minerale in das leicht schmelzbare Gemenge aus gleichen Theilen gereinigter Potasche und trockner gereinigter Soda, das man in einem Tiegel in Fluss gebracht hat, so lange ein, als noch davon unter Aufbrausen aufgelöst wird. Es entsteht kieselsaures Alkali, indem die Kohlensäure entweicht. Man übergiesst hierauf die geschmolzene und erkaltete Masse mit Wasser, welches das kieselsaures Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali löst. Die durch Absetzenlassen geklärte Lösung giesst man unter Umrühren in mässig verdünnte Salzsäure in solcher Menge, dass die Flüssigkeit noch stark sauer bleibt und erwärmt gelinde. Das kieselsaure Alkali wird durch die Salzsäure zerlegt; die Kieselsäure scheidet sich aber nicht aus, sondern bleibt unter diesen Umständen in der sauren Flüssigkeit gelöst (siehe unten). Man filtrirt diese Flüssigkeit und dampft sie zur vollständigen Trockne ein, wodurch die Kieselsäure die Löslichkeit verliert. Die trockne Masse wird mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, nach einigen Stunden mit Wasser übergossen und damit erwärmt; die Kieselsäure bleibt ungelöst; sie wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und, wenn man will, geglüht. Das Befeuchten der trocknen Masse mit concentrirter Salzsäure bezweckt, etwa vorhandene Basen, wie Eisenoxyd, Thonerde, Kalk u. s. w., zu entfernen; Wasser allein würde nur das Chlorkalium und Chlornatrium auflösen. Auf ähnliche Weise wird die Kieselsäure bei der Analyse der Silicate geschieden, so dass man dabei stets vollkommen reine Kieselsäure gleichsam als Abfallsproduct gewinnt (siehe unten).

Die so erhaltene Kieselsäure ist ein weisses, höchst zartes, ge-

schmackloses Pulver, das sich rauh anfühlen lässt und zwischen den Zähnen knirscht. Nach Doveri enthält sie nach dem Trocknen an der Luft oder im Vacuo stets etwa 16 Proc. Wasser, was dem Hydrate: HO, SiO_3 entspricht; bei 100° C. getrocknet ist sie HO, $2 SiO_3$. Sie ist, besonders im erhitzten Zustande ausserordentlich beweglich, der leiseste Hauch treibt sie aus dem Tiegel, in welchem man sie glüht. Sie wird weder von Wasser, noch von den gewöhnlichen Säuren aufgelöst, aber Flusssäure löst dieselbe mit Leichtigkeit, selbst nachdem sie geglüht worden, indem Fluorkiesel oder Kieselflusssäure entstehen. Auch Kali- und Natron-Lauge, und selbst die Lösungen von kohlensaurem Kali und Natron lösen sie, ungeglüht und geglüht auf.

Eine äusserst reine Kieselsäure von denselben Eigenschaften resultirt, wenn man die gallertartige Kieselsäure, welche sich beim Einleiten von Fluorkiesel in Wasser ausscheidet, in einem Tuche auspresst, auswäscht und trocknet. Sie stellt ein äusserst leichtes und lockeres Pulver dar.

Sehr bemerkenswerth ist das verschiedene Verhalten, welches die Kieselsäure zeigt, wenn man dieselbe auf verschiedene Weise durch eine stärkere Säure aus den Lösungen der kieselsauren Alkalien in Freiheit setzt. Wir verdanken Doveri Versuche über diesen interessanten Gegenstand. Wird die Lösung eines kieselsauren Alkalis, wie sie z. B. auf oben angegebene Weise durch Schmelzen von Quarz, Sand u. s. w. mit kohlensaurem Kali oder Natron und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser resultirt, mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich, je nach der Weise wie man operirt, entweder der grösste Theil der Kieselsäure als gelatinöse Masse, als Kieselsäuregallerte aus, oder aber es bleibt alle Kieselsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst. Giebt man nämlich die Salzsäure auf Einmal zu der Lösung des kieselsauren Alkalis oder giesst man die Lösung des kieselsauren Alkalis in die Säure, (wie es oben bei der Darstellung der Kieselsäure vorgeschrieben wurde) so scheidet sich, selbst bei Anwendung concentrirter Lösungen, keine Kieselsäure ab, setzt man aber die Salzsäure tropfenweis zu der Lösung des kieselsauren Alkalis, so fällt fast sämmtliche Kieselsäure als Gallerte nieder, wenn die Lösung concentrirt ist; je verdünnter die Lösung, desto mehr bleibt in der sauren Flüssigkeit zurück. Kohlensäuregas und zweifach kohlensaure Alkalien fällen die Lösung der kieselsauren Alkalien so, dass sie wie Stärkekleister gesteht (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, S. 256).

Man glaubte früher, dass die durch Säuren gallertartig abgeschiedene Kieselsäure sich bei Digestion in der Wärme in säurehaltigem Wasser löse, aber Doveri hat gefunden, dass dies nicht der Fall ist, dass die einmal ausgeschiedene Säure bei Digestion mit Säure nur durchscheinend wird, aber nicht in Lösung geht. Auch die aus Fluorkiesel durch Wasser gefällte gelatinöse Kieselsäure ist unlöslich in Säure und Wasser, wie es schon oben angeführt worden.

In den Lösungen der Kieselsäure in Säuren scheint die Kieselsäure die Rolle einer schwachen Base zu spielen. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen nämlich die Kieselsäure daraus vollständig als weissen Niederschlag.

Verdampft man die Lösung der Kieselsäure in Säuren, namentlich in Salzsäure, so scheidet sich die Kieselsäure bei einer gewissen Concentration als durchscheinende Gallerte aus, so gelatinirt die Lösung, wie man sagt, und bringt man die Masse zur staubigen Trockne, so wird die Kieselsäure völlig unlöslich in Säuren, so nehmen Säure und Wasser aus dem Rückstande keine Kieselsäure auf. Auf dies Verhalten gründet sich die oben mitgetheilte Darstellung der reinen Kieselsäure und die Scheidung der Kieselsäure von den meisten anderen Körpern.

Wenn man Schwefelkiesel: $Si S_3$ in Wasser wirft, so findet eine Wechselzersetzung zu Schwefelwasserstoff und Kieselsäure Statt: $Si S_3$ und 3 HO geben: $Si O_3$ und 3 HS. Die entstehende Kieselsäure scheidet sich dabei nicht aus, sondern bleibt, nach Berzelius, völlig gelöst und man erhält also auf diese Weise, da der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt werden kann, eine reine wässerige Lösung der Kieselsäure. Dieselbe ist geschmacklos und röthet Lackmus nicht. Beim Verdampfen gesteht die Lösung gallertartig und kleisterartig und es bleibt endlich die Kieselsäure als erdige Masse zurück, welche keine Spur von Krystallisation zeigt, und welche sich wieder vollständig in Wasser auflösen lässt. Giebt man aber beim Abdampfen Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu, so ist die zurückbleibende Kieselsäure nicht mehr löslich in Wasser und Säure.

Es ist nun die Frage ob die Löslichkeit in Wasser und Säure, welche die Kieselsäure unter Umständen zeigt, von einem gewissen Hydratzustande derselben abhängig sei oder aber ob man zwei verschiedene Modificationen der Säure, eine in Wasser und Säuren unlösliche und eine in Wasser und Säuren lösliche Modification anzunehmen habe. Berzelius hat sich für die letztere Ansicht ausgesprochen und die unlösliche Modification: $_a$Kieselsäure, die lösliche Modification: $_b$Kieselsäure genannt und bezeichnet.

Es wurde oben angeführt, dass die künstlich dargestellte Kieselsäure selbst nach dem Glühen von den Lösungen der feuerbeständigen Alkalien und kohlensauren Alkalien aufgenommen werde. Berzelius glaubte, dass hierbei das Wasser als Lösungsmittel anzusehen sei, dass die Alkalien nur die Umwandlung der unlöslichen Modification der Kieselsäure in die lösliche bewirkten. Er gab nämlich an, dass die Auflösung in den kohlensauren Alkalien ohne Zersetzung derselben, also ohne Entwickelung von Kohlensäure, vor sich gehe, und das man das Alkali vollständig mit einer Säure sättigen könne, ohne dass Kieselsäure niederfalle, ein Beweis dass dieselbe im Wasser nicht aber im kohlensauren Alkali gelöst sei. Doveri (a. a. O.) hat aber beobachtet, dass beim Kochen der Lösungen der kohlensauren Alkalien mit fein zertheilter Kieselsäure Kohlensäure entweicht, also die Bildung von kieselsaurem Alkali stattfindet.

Quellwasser und Brunnenwasser enthalten immer ein wenig Kieselsäure gelöst, welche nur durch Verdampfen des Wassers zur Trockne, unter Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure u. s. w. abgeschieden werden kann. In einigen Mineralwässern ist die Menge der aufgelösten Kieselsäure sehr beträchtlich und es findet sich dann oft zugleich ein kohlensaures Alkali wie z. B. in der heissen Quelle des Reikum und in dem kochenden Geisir auf Island, an deren Ausflussöffnungen sich Incrustationen von Kieselsäure (Kieselsinter) bilden. Das Wasser des Geisirs enthält nach Landberger in 1000 Theilen:

Kieselsäure	0,5097
Kohlensaures Natron . . .	0,1939
Kohlensaures Ammoniumoxyd	0,0083
Schwefelsaures Natron. . .	0,1070
Schwefelsaures Magnesia . .	0,0042
Chlornatrium	0,2521
Schwefelnatrium	0,0088
Kohlensäure	0,0557

Wie das quantitative Verhältniss der Kieselsäure zum kohlensauren Natron zeigt, kann die Kieselsäure nicht als kieselsaures Natron in dem Wasser enthalten sein. Dass das vorhandene kohlensaure Natron die Ursache des beträchtlichen Gehalts an Kieselsäure sei, braucht wohl auch nicht angenommen zu werden; die Kieselsäure wird im Wasser gelöst sein. Kohlensaure Alkalien, überhaupt Alkalisalze finden sich in den an Kieselsäure reichen Wässern deshalb, weil die Kieselsäure hauptsächlich von der Zersetzung kieselsaurer Alkalien herrührt, mag diese Zersetzung durch Wasser allein oder durch saure Gase und Dämpfe herbeigeführt sein (Vergleiche die herrliche Abhandlung von Bunsen: Ueber die pseudovulcanischen Erscheinungen Islands. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 62, S. 1 u. f.). Auch die Entstehung des Kieselsinters an der Mündung des Geisirs, lässt wohl auf freie Kieselsäure im Wasser schliessen. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dass der meiste krystallisirte Quarz, so wie auch alle Achate, Chalcedone und Kieselerde-Petrefacten sich aus einer wässerigen Auflösung der Kieselsäure abgeschieden haben.

Fuchs fand, dass die natürliche amorphe wasserhaltige Kieselsäure (Opal) selbst nach dem Glühen von Kalilauge gelöst werde, sich also wie die künstliche Kieselsäure verhalte, dass aber die krystallisirte Kieselsäure (Quarz) in Kalilauge unlöslich sei, und er benutzte deshalb die Kalilauge zur Trennung der amorphen Kieselsäure von der krystallisirten. Feuerstein und Chalcedon lösen sich nur theilweis in Kalilauge, sind also Gemenge von krystallisirter und amorpher Kieselsäure. Ganz unlöslich in Kalilauge scheint indess die krystallisirte Kieselsäure nicht zu sein. Das Aufgelöstwerden der Kieselsäure in Alkalilaugen wird durch hohen Druck sehr befördert; so gelang es den Gebrüdern Siemens unter einem Drucke von 4 bis 5 Atmosphären höchst concentrirte Lösungen

von kieselsaurem Natron darzustellen (Dingler's Polytechn. Journal, Bd. 166, S. 448).

Fasst man zusammen was im Vorhergehenden über das Verhalten der Kieselsäure gegen Lösungsmittel gesagt worden ist, so ergiebt sich:

Die Kieselsäure in allen Formen und Zuständen, das ist sowohl die natürliche krystallisirte und amorphe, als auch die künstlich dargestellte (aus Verbindungen abgeschiedene) wird mit Leichtigkeit von Flusssäure aufgelöst.

Die natürliche Kieselsäure in allen Formen, die bei der Zersetzung des Fluorkiesels durch Wasser sich ausscheidende Kieselsäure, die aus Lösungen der kieselsauren Alkalien, überhaupt aus Lösungen, durch Ansäuern derselben mit Salzsäure und Eindampfen bis zur staubigen Trockne erhaltene pulverige Kieselsäure ist unlöslich in Wasser und in den gewöhnlichen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w.).

Die künstlich dargestellte, also aus Verbindungen abgeschiedene pulverige Kieselsäure, so wie die natürliche amorphe Kieselsäure (Opal u. s. w.) lösen sich, selbst nach dem Glühen, leicht in kochenden Alkalilaugen und in Lösungen der kohlensauren Alkalien. Die krystallisirte Kieselsäure (Quarz u. s. w.) löst sich nicht oder doch weit schwieriger in diesen Lösungsmitteln.

Die aus dem Schwefelkiesel durch Zersetzung desselben mit Wasser entstehende Kieselsäure und die unter gewissen Umständen aus Silicaten abgeschiedene Säure, so die aus den Lösungen der kieselsauren Alkalien bei Gegenwart von viel freier Salzsäure, ferner die aus sehr verdünnten Lösungen der kieselsauren Alkalien durch Salzsäure und endlich die durch Einwirkung von Wasser, kohlensäurehaltigem Wasser u. s. w. auf Silicate in Freiheit gesetzte Kieselsäure, bleiben in dem vorhandenen Lösungsmittel gelöst. Wird eine solche Lösung, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert worden, wenn sie nicht schon sauer ist, zur völligen Trockne verdampft, so geht die Kieselsäure, wie schon oben gesagt, in den in Wasser und den gewöhnlichen Säuren unlöslichen Zustand über, bleibt aber löslich in Alkalilaugen, in den Lösungen der kohlensauren Alkalien und natürlich auch in Flusssäure.

Die Kieselsäure in jeder Form und in jedem Zustande, so wie alle Silicate, geben beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, — mit alkalischen Basen und deren Kohlensäure-Salzen überhaupt — ein durch Säuren zersetzbares Silicat, aus welchem die Kieselsäure durch Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen geschieden werden kann.

Doveri gelang es ein Hydrat der Kieselsäure in farblosen durchsichtigen Nadeln, von grossem Glanze, gemengt mit amorphem Hydrat zu erhalten, indem er eine Lösung von Kupferchlorid mit kieselsaurem Kali fällte, den Niederschlag von kieselsaurem Kupferoxyd in Salzsäure löste, aus der Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernte und

die so entstehende Lösung der Kieselsäure in Salzsäure über Kalk im Vacuo verdampfte (a. a. O.).

Lässt man Kieselsäureäther (kieselsaures Aethyloxyd) *) in feuchter Luft sich sehr allmälig zersetzen (mehrere Monate sind dazu erforderlich), so bleibt die Kieselsäure als eine durchscheinende Masse zurück, 20 bis 22 Procent Wasser enthaltend. Enthält der Aether noch Säure (so die bei dessen Destillation zuerst übergehende Flüssigkeit), so bleibt die Kieselsäure als Hydrophan zurück; ebenso wenn man Chlorkiesel, mit überschüssigem Weingeist vermischt, an feuchter Luft stehen lässt (Ebelmen, Journal für praktische Chemie, Bd. 37, S. 359).

In der heftigsten Hitze unserer Oefen ist die Kieselsäure (künstliche und natürliche) unschmelzbar, aber in der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme schmilzt sie zu einem farblosen Glase. Sie zeigt sich im geschmolzenen Zustande zähflüssig und kann wie Glas zu dünnen Fäden ausgezogen werden, welche höchst elastisch sind und welche diese Eigenschaft in noch höherm Grade erhalten, wenn man sie weissglühend in Wasser taucht. Lässt man einen Tropfen der geschmolzenen Kieselsäure in kaltes Wasser fallen, so erstarrt er zu einer klaren Perle, welche eine so grosse Härte zeigt, dass sie den Schlägen eines Hammers widersteht und selbst in Stahl Eindrücke macht (Gaudin).

Für sich erhitzt ist die Kieselsäure höchst feuerbeständig, aber wie die Borsäure verflüchtigt sie sich mit Wasserdämpfen. Daher zeigt sich beim Schmelzen derselben in der mit Sauerstoffgas angeblasenen Weingeistflamme ein schwacher Rauch, welcher die Umgebung weiss beschlägt (Gaudin), und als Jeffreys in einen Ofen, worin Thonwaaren gebrannt wurden, Wasserdämpfe leitete, wurden höchst bedeutende Mengen von Kieselsäure verflüchtigt, von denen ein Theil sich an

*) Zur Darstellung des Kieselsäureäthers ($3\,(C_4H_5O), SiO_3$) giebt man nach und nach absoluten Alkohol zu Chlorkiesel; es entsteht eine heftige Reaction und Salzsäure wird gebildet, unter bedeutender Temperaturverminderung. Die Flüssigkeit bleibt klar und farblos. Wenn das Gewicht des Alkohols dem des Chlorkiesels fast gleich ist, hört die Gasentwickelung auf und die Temperatur steigt merklich. Man fügt dann noch das Zehnfache des verbrauchten Alkohols hinzu und destillirt. Zuerst entweicht Salzsäure, dann, gegen 90° C. ein sehr saures Product und hierauf steigt die Temperatur sehr schnell. Sobald der Siedpunkt auf 160° C. gestiegen, wechselt man die Vorlage und zwischen 160° bis 180° destillirt dann fast Alles über, wenn der angewandte Alkohol wasserfrei war. Das Destillat ist gewöhnlich etwas sauer; man giesst einige Tropfen Weingeist zu und destillirt von Neuem. Beinahe Alles destillirt zwischen 165 bis 170° C. Eine dritte Destillation reicht gewöhnlich hin, um den Siedpunkt auf 160° bis 166° C. festzustellen. Der Aether ist eine klare Flüssigkeit von 0,933 specif. Gew. bei 20° C. Er ist unlöslich in Wasser, wird aber allmälig dadurch unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure und Bildung von Weingeist zersetzt. Er brennt mit hellleuchtender Flamme unter Abscheidung von staubförmiger Kieselsäure, die nicht löslich ist in Alkalien (Ebelmen, Journal für praktische Chemie, Bd. 57, S. 359).

der Oeffnung des Schornsteins in Gestalt eines zarten Schnees wieder ablagerte.

Die procentische Zusammensetzung der Kieselsäure wurde von Berzelius möglichst direct, nämlich dadurch ermittelt, dass er eine gewogene Menge Kiesel zu Kieselsäure oxydirte. Der Versuch ergab den Sauerstoffgehalt der Säure zu 51,92 Proc. Neuerlichst hat Pelouze den Sauerstoffgehalt der Säure aus der von ihm ausgeführten Analyse des Chlorkiesels zu 52,909 Procent berechnet.

Der Chlorkiesel zerfällt mit Wasser gerade auf in Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure; daraus ergiebt sich, dass das Chlor im Chlorkiesel gegen eine äquivalente Menge von Sauerstoff ausgetauscht wird, dass Kieselsäure und Chlorkiesel proportionale Verbindungen sind, wie phosphorige Säure und Phosphorsuperchlorür (Seite 512). Angenommen nun, man habe 5 Gramm Chlorkiesel durch Wasser zersetzt, aus der entstandenen Lösung von Chlorwasserstoffsäure das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt und 16,846 Grm. Chlorsilber erhalten, so ergiebt sich, dass 5 Grm. Chlorkiesel bestehen aus 4,1639 Grm. Chlor und 0,8361 Grm. Kiesel. In 16,846 Grm. Chlorsilber sind nämlich 4,1639 Grm. Chlor enthalten. Die procentische Zusammensetzung des Chlorkiesels ist hiernach:

16,722 Kiesel
83,278 Chlor

100,000.

83,278 Grm. Chlor entsprechen 18,788 Grm. Sauerstoff (35,46 : 8 = 83,278 : 18,788) und diese verbinden sich daher mit 16,722 Grm. Kiesel zu Kieselsäure. Die procentische Zusammensetzung der Kieselsäure ist also:

47,091 Kiesel
52,909 Sauerstoff

100,000.

Obgleich die Kieselsäure keine saure Reaction zeigt, so ist sie doch eine Säure und sie kann wegen ihrer Feuerbeständigkeit die stärksten flüchtigen Säuren in hoher Temperatur austreiben. Die Kieselsäure-Salze (Silicate) werden gewöhnlich durch Schmelzen der Kieselsäure mit den betreffenden Metalloxyden oder mit deren Kohlensäure-Salzen dargestellt, sind aber meist nur dadurch auf einer bestimmten Stufe der Sättigung zu erhalten, dass man die Bestandtheile (Kieselerde und Base) genau in dem erforderlichen Verhältnisse anwendet. Das schmelzende Kieselsäure-Salz löst nämlich sowohl von der Base als auch von der Kieselsäure auf, woher es kommt, dass sich Kieselsäure und Basen in den verschiedensten Mengen zusammenschmelzen lassen. Je mehr Base die Kieselsäure-Salze enthalten, desto schmelzbarer sind sie im Allgemeinen. Mit wenigen Ausnahmen erstarren die schmelzenden Salze zu einer krystallinischen Masse, aber die Salze mit zwei Basen, die Doppelsalze, bilden nach dem

Schmelzen und Erkalten sehr häufig ein Glas. Das gewöhnliche Glas ist im Wesentlichen ein solches Kieselsäuredoppelsalz. Die Kali- und Natron-Salze mit Ueberschuss an Base lösen sich in Wasser und sind ätzend, die kieselsäurereichen Salze der genannten Basen, so wie alle übrigen Kieselsäure-Salze sind unlöslich in Wasser. Giesst man die Auflösung eines Metallsalzes, z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd, in eine Auflösung von kieselsaurem Alkali, so entsteht ein Niederschlag, der ein Gemenge ist von Kieselsäurehydrat und Kieselsäure-Salz. Verdünnte Säuren lösen das Kieselsäure-Salz und die freie Kieselsäure bleibt zurück. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuo bleiben unkrystallinische Rinden zurück, welche mit Wasser oder Alkohol behandelt, einen grossen Theil der Kieselsäure zurücklassen (Doveri).

Die natürlichen Silicate zeigen, dass sich die Kieselsäure in sehr manchfachen Verhältnissen mit den Basen verbinden kann, es ist nämlich in denselben das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem Sauerstoff der Säure ein sehr verschiedenes. Bald enthält die Base eben so viel Sauerstoff als die Säure, bald nur $^1/_3$ $^1/_4$ $^1/_6$ $^1/_9$ $^1/_{12}$ so viel, bald wieder beträgt der Sauerstoff der Base das $1^1/_2$, 2 oder 3fache des Sauerstoffs der Säure, ja selbst noch weniger einfache Verhältnisse kommen vor. Ebelmen hat drei Verbindungen der Kieselsäure mit Aethyloxyd ($Ae\,O = C_4H_5O$), das ist drei verschiedene Kieselsäureäther dargestellt, in welchen sich der Sauerstoff der Base, des Aethyloxyds, zum Sauerstoff der Säure resp. wie 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 4 verhält.

Man ist nun nicht allgemein darüber einig, welches von diesen Verhältnissen als das den neutralen Salzen zugehörige zu betrachten sei, weil sich nicht mit einiger Sicherheit entscheiden lässt, welche dieser Salze die Verbindung von einem Aequivalent Base und einem Aequivalent Säure darstellen. Daher kommt es eben, dass über die Constitution der Kieselsäure selbst noch abweichende Ansichten herrschen, dass Berzelius in einem Aequivalente Kieselsäure 3 Aeq. Sauerstoff, Kühn, Gmelin und mehrere andere Chemiker nur 2 Aeq. Sauerstoff, Ebelmen und Andere nur 1 Aeq. Sauerstoff annehmen, und dass mithin auch drei verschiedene Aequivalentgewichte des Kiesels gelten, deren Grössenverhältniss durch die Zahlen 3, 2 und 1 ausgedrückt wird (siehe oben).

Wir haben oben (S. 618) gesehen, dass die Kieselsäure in 100 aus 47,09 Kiesel und 52,91 Sauerstoff besteht. Wird in der Säure auf 3 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Kiesel angenommen, so berechnet sich aus der procentischen Zusammensetzung das Aequivalent des Kiesels durch die Proportion:

$$52{,}91 : 47{,}09 = 24 \text{ (3 Aeq. O)} : x \text{ (1 Aeq. Si)}$$

wo $x = 21{,}36$ wird. Nimmt man 2 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Kiesel in der Säure an, so ist der Ansatz:

$$52{,}91 : 47{,}09 = 16 \text{ (2 Aeq. O)} : x$$

wo x = 14,24, und hält man die Säure für bestehend aus 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Kiesel, so hat man:

$$52{,}91 : 47{,}09 = 8 \text{ (1 Aeq. O)} : x$$

wo x = 7,12.

Was im Wesentlichen zu Gunsten der einen oder anderen Ansicht über die Constitution der Kieselsäure angeführt werden kann, ist in dem Folgenden zusammengestellt. Wird Kieselsäure mit überschüssigem kohlensaurem Kali geschmolzen, so treibt sie aus diesem Salze so viel Kohlensäure aus, dass deren Sauerstoffgehalt dem ihrigen gleich ist. Nimmt man nun an, dass 1 Aeq. Kieselsäure 1 Aeq. Kohlensäure deplacirt, und dies ist doch das Natürlichste, so muss die Kieselsäure, wie die Kohlensäure, 2 Aeq. Sauerstoff enthalten. Dies spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, dass die Kieselsäure SiO_2 sei. Giebt man der Kieselsäure die Formel SiO_3, so muss man sagen, dass in dem angegebenen Falle 3 Aeq. Kohlensäure durch 2 Aeq. Kieselsäure vertreten werden. Auch die wasserhaltigen Verbindungen des Natrons mit der Kieselsäure sprechen für die Formel: SiO_2, und selbst Berzelius gesteht, dass nach derselben die Verbindung des Kiesels mit Fluor und Fluorwasserstoffsäure so wie die Salze, welche sie zusammen hervorbringen, die einfachsten Zusammensetzungen erhalten (siehe unten). Indess scheint nach Berzelius die Analogie der Kieselsäure in den Sättigungsgraden mit der Borsäure, die Allgemeinheit der Verbindungen, in denen die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält als die Base, so wie der Verbindungen, in denen der Sauerstoffgehalt der Base sechsmal so gross als der der Säure ist, dafür zu sprechen, dass die Constitution, nach welcher die Kieselsäure 3 At. Sauerstoff enthält, vorzugsweise angenommen zu werden verdient (Berzelius, Lehrbuch 5. 1. 670).

Kopp hat durch Vergleichung der Siedepunkte von correspondirenden Chlor- und Brom-Verbindungen gefunden, dass sich bei der Vertretung von 1 Aeq. Chlor durch 1 Aeq. Brom der Siedepunkt um 32° C. erhöht, bei Vertretung von 1 Aeq. Brom durch 1 Aeq. Chlor, um eben so viele Grade erniedrigt. Wenn nun für zwei Verbindungen, in deren einer Chlor an der Stelle von Brom in der anderen enthalten ist, die Siedepunktsdifferenz genau ermittelt ist, so lässt sich natürlich daraus bestimmen, wie viele Aequivalente Chlor in der einen, an der Stelle von Brom in der anderen sind. Für die Siedepunktsdifferenz 32° ist es 1 Aequivalent, für die Siedepunktsdifferenz 64° sind es zwei Aequivalente, für die Siedepunktsdifferenz 96° sind es 3 Aequivalente. Einer der genauesten Beobachter von Siedepunkten, Pierre, hat die Siedepunkte des Chlorkiesels und des Bromkiesels bestimmt, den ersteren zu 59° C. den letzteren zu 153°. Die Differenz ist 94° und hieraus folgt, dass im Bromkiesel 3 Aeq. Brom an der Stelle von 3 Aeq. Chlor im Chlorkiesel sich finden, dass der erstere $SiBr_3$, der letztere $SiCl_3$ die Kieselsäure also SiO_3 ist (Annalen der Chem. und Pharm., Bd. 67, S. 356).

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorkiesel erhielt Pierre eine Flüssigkeit, worin $^1/_3$ des Chlors im Chlorkiesel durch Schwefel vertreten ist, also einen Chlorschwefelkiesel (siehe diesen). Hat der Chlorkiesel die Formel $SiCl_3$, so wird die Formel für diese Verbindung: $SiCl_2S$; giebt man aber dem Chlorkiesel die Formel: $SiCl_2$, so erhält die Verbindung die wenig wahrscheinliche Formel: $Si_3Cl_4S_2$. Dies spricht wiederum für SiO_3 als passendste Formel der Kieselsäure (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 69, S. 73).

Welchen Einfluss die Verschiedenheit der Ansichten über die Constitution der Kieselsäure auf die Formeln der Silicate ausübt, ergiebt sich bei näherer Betrachtung leicht. Berzelius hält für die neutralen Salze diejenigen, in denen der Sauerstoff der Kieselsäure das Dreifache vom Sauerstoff der Base beträgt; Kühn, Gmelin (bei den nach der Formel RO zusammengesetzten Basen) und mehrere andere Chemiker, lassen diejenigen Salze als die neutralen gelten, in denen die Kieselsäure zweimal so viel Sauerstoff als die Base enthält, und wenn die Säure der Formel Si O entspricht, so sind diejenigen Salze die neutralen, wo der Sauerstoff der Säure gleich ist dem Sauerstoff der Base. Die neutralen Salze von Berzelius sind daher anderthalbsaure Salze nach Kühn, Gmelin u. s. w., die neutralen Salze der letzteren sind $^2/_3$ saure Salze nach Berzelius. So wird von Berzelius: $\dot{K}a\dddot{S}i$, von Gmelin und einigen Anderen: $\dot{K}a\ddot{S}i$ für das neutrale Salz gehalten; nach Berzelius bekommt das letztere Salz die Formel: $\dot{K}a^3\dddot{S}i^2$, nach Gmelin das erstere Salz die Formel: $\dot{K}a^2\ddot{S}i^3$. Der Tafelspath ist nach Berzelius: $\dot{C}a^3\dddot{S}i^2$, das ist zweidrittelkieselsaurer Kalk, nach Gmelin: $\dot{C}a\ddot{S}i$, das ist neutraler kieselsaurer Kalk. Man hat immer daran zu denken, dass 3 Aeq. Kieselsäure nach Gmelin gleich sind 2 Aeq. Kieselsäure nach Berzelius. Wenn die Kieselsäure Si O, wird natürlich $Ca\ddot{S}i$ zu $Ca\dot{S}i_2$ und es ist allgemein: $\dot{S}i\,O_2 = 2\,Si\,O$.

Eins der bekanntesten und interessantesten Kieselsäure-Salze ist der Feldspath. Nach Berzelius ist dessen Formel: $\dot{K}a\dddot{S}i + \ddot{A}l\dddot{S}i^3$, das heisst, ist derselbe ein Doppelsalz von neutralem kieselsauren Kali und neutraler kieselsaurer Thonerde. Behielte man bei der Umänderung dieser Formel in eine Formel, worin die Kieselsäure 2 At. Sauerstoff enthält, diese Vertheilung der Kieselsäure zwischen den beiden Basen bei, so würde der Feldspath die Formel: $\dot{K}a^2\ddot{S}i^3 + \ddot{A}l^2\ddot{S}i^9$ erhalten. Man erkennt, dass in derselben auf 1 At. Kali und 1 At. Thonerde 6 At. Kieselsäure kommen, daher schreibt Gmelin dieselbe: $\dot{K}a\ddot{S}i^3 + \ddot{A}l\ddot{S}i^3$.

Die Verwirrung in der Benennung und Bezeichnung der Kieselsäure-Salze wird noch dadurch vergrössert, dass die Mineralogen und Metallurgen dieselben nicht auf gleiche Weise wie die Chemiker benennen und bezeichnen. Dem Chemiker ist ein neutrales Kieselsäure-Salz ein solches, in welchem der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure das Dreifache vom

Sauerstoffgehalte der Base beträgt, — natürlich bei der Annahme, dass die Kieselsäure SiO_3 ist, — $\dot{K}a\dddot{S}i$ und $\ddot{\bar{A}}l\dddot{S}i^3$ sind daher neutrale kieselsaure Salze von Kali und von Thonerde. Die Mineralogen und Metallurgen geben den Kieselsäure-Salzen, in denen die Base und die Säure die gleiche Menge Sauerstoff enthalten, den Namen Silicat (neutrales Salz), und sie nennen die Salze, in denen die Kieselsäure doppelt und dreifach so viel Sauerstoff enthält als die Base, resp. Bisilicate und Trisilicate. Die neutrale kieselsaure Thonerde der Chemiker ist daher das Trisilicat der Mineralogen, und das Thonerdesilicat der Mineralogen ist die drittelkieselsaure Thonerde der Chemiker. Auch die Bezeichnung weicht, wie erwähnt, von der gewöhnlichen Bezeichnung ab. CS bezeichnet das Kalksilicat, in welchem der Kalk und die Kieselsäure gleiche Mengen von Sauerstoff enthalten, also das Drittelsilicat der Chemiker; AS bezeichnet das Thonerdesilicat, worin ebenfalls Thonerde und Kieselsäure dieselbe Menge von Sauerstoff enthalten. Allgemein bezeichnen C A S immer Gewichtsmengen von Kalk, Thonerde und Kieselsäure, welche gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. Setzt man daher in der Formel: CAS^2, C gleich 1 Aeq. Kalk (CaO), so bedeuten A oder S nur $^1/_3$ Aeq. Thonerde und Kieselsäure, weil 1 Aeq. Thonerde und Kieselsäure 3 Aeq. Sauerstoff enthalten (Al_2O_3 und SiO_3); setzt man in der Formel, um Brüche zu vermeiden, A und S gleich 1 Aeq., so hat man C, und so überhaupt alle Zeichen, welche ein Oxyd: RO darstellen, zu verdreifachen: CAS^2 ist daher $3CaO, Al_2O_3 + 2SiO_3$ oder $3CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$ ($\dot{C}a^3\dddot{S}i + \ddot{\bar{A}}l\dddot{S}i$), das heisst, eine Verbindung von 1 Aeq. Kalkdrittelsilicat und 1 Aeq. Thonerdedrittelsilicat. Fügt man nun endlich noch hinzu, dass Gmelin (siehe dessen Handbuch) diejenigen Salze der Oxyde: R_2O_3, welche auf 1 Aeq. Oxyd 1 Aeq. Säure enthalten, die neutralen Salze nennt, während diese Salze von Berzelius und den meisten anderen Chemikern für drittelsaure Salze genommen werden, so ergiebt sich leicht, dass die ausserordentlichste Verwirrung in der Benennung der Silicate herrschen muss. Das Salz: $Al_2O_3, 3SO_3$ nennen wir neutrale schwefelsaure Thonerde, Gmelin aber nennt es dreifach schwefelsaure Thonerde, und so ist, nach Gmelin: $\ddot{\bar{A}}l\dddot{S}i^3$ dreifach kieselsaure Thonerde.

Die natürlichen Silicate lassen sich theils durch Digestion mit Salzsäure zerlegen, theils widerstehen sie der Einwirkung dieser Säure. Aus denen, welche durch Salzsäure schwierig zersetzbar sind, wird die Kieselsäure in Gestalt eines zarten Pulvers abgeschieden, aus denen, welche leichter zersetzbar sind, erhält man die Kieselsäure im Hydratzustande, als Kieselsäuregallerte; sie gelatiniren, wie man zu sagen pflegt, wenn man sie im fein gepulverten Zustande mit Salzsäure behandelt. Zu den letzteren gehören namentlich die wasserhaltigen Silicate, so unter anderen Apophyllit, Analcim, ferner die Zeolithe (Natrolith, Scolezit, Mesolith), von denen einige von verdünnter Salzsäure vollständig gelöst

werden, aber auch wasserfreie Silicate der stärkeren Basen, so der Tafelspath, Leucit, Lasurstein und viele andere sind hier zu nennen. Man kann sagen, dass die Silicate durch Säuren um so leichter zersetzbar sind, je mehr die Base in denselben vorwaltet. Das gewöhnliche Glas z. B., welches ein saures Silicat genannt werden kann, weil es Kieselerde in überwiegender Menge enthält, wird z. B. nicht durch Salzsäure zerlegt.

Bemerkenswerth ist, dass einige der wasserhaltigen Silicate, so die Zeolithe, durch Salzsäure nicht mehr oder doch nur schwierig zerlegt werden, nachdem man sie geglüht, also entwässert hat, und dass andere Silicate, welche im natürlichen Zustande durch Salzsäure nicht zersetzbar sind, davon zersetzt werden und gelatiniren, wenn man sie geschmolzen hat, so z. B. Granat, Epidot, Idocras. Dies scheint darauf zu deuten, dass die Kieselsäure in den Silicaten bald als $_a SiO_3$, bald als $_b SiO_3$ vorkommt, und dass sie in denselben aus der einen Modification in die andere übergeführt werden kann, indess lässt sich in manchen Fällen auch eine andere Erklärung dieses Verhaltens der Silicate geben. Glüht oder schmilzt man die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate mit einem feuerbeständigen Alkali, einer alkalischen Erde, oder mit den Kohlensäure- (auch Salpetersäure-) Salzen derselben, so erhält man gesinterte oder geschmolzene Massen, welche durch Salzsäure leicht zersetzt werden, welche beim Behandeln mit Salzsäure gelatiniren. Diese Operation, welche bei der Analyse der Silicate häufig auszuführen ist, nennt man das Aufschliessen der Silicate (siehe unten). Man sieht leicht ein, was bei derselben vorgeht; die stärkeren Basen entziehen den schwächeren die Kieselsäure; es entstehen Silicate von Kali, Natron und Baryt u. s. w., welche durch die Säure zersetzt werden. Man hat hierbei wohl nicht nöthig zu sagen, dass die Alkalien und kohlensauren Alkalien die Umwandlung der unlöslichen Kieselsäure in die lösliche bewerkstelligen. Das Auflöslichwerden des Granats u. s. w. durch Schmelzen, beruht offenbar auf einer Wirkung der stärkeren Basen: Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, welche er enthält, auf seine kieselsaure Thonerde.

Concentrirte, oder doch nur wenig verdünnte Schwefelsäure greift die Silicate im Allgemeinen weit kräftiger an, als es die Salzsäure thut, wahrscheinlich wegen ihres höhern Siedepunkts. Thon (kieselsaure Thonerde), welcher von Salzsäure nur wenig angegriffen wird, lässt sich z. B. durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure bei dem Siedpunkte vollständig zerlegen. Es entsteht schwefelsaure Thonerde und Kieselsäure wird frei; die erstere löst sich in Wasser die letztere ist unlöslich darin, aber löslich in kohlensaurem Natron. Auch Feldspath kann, fein gepulvert, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei dem Siedpunkte vollständig oder doch grossentheils zerlegt werden, so dass eine Lösung entsteht, welche Alaun enthält.

Flusssäure wirkt auf die Kieselsäure der Silicate wie auf freie Kieselsäure, sie veranlasst die Entstehung von Kieselsuperfluorid (Fluorkiesel) oder, wenn mehr Wasser vorhanden, von Kieselflusssäure, welche mit

den vorhandenen Basen Kieselfluormetalle bilden. Dampft man die mit Flusssäure behandelte Masse, nach Zusatz von Schwefelsäure ab, so geht aller Kiesel als Kieselsuperfluorid weg und es bleiben Schwefelsäure-Salze der Basen zurück. Die Schwefelsäure zersetzt nämlich die Kieselfluorverbindungen.

Die Auffindung und quantitative Bestimmung der Kieselsäure bei Analysen bietet im Allgemeinen keine besondere Schwierigkeiten dar. Zur directen quantitativen Bestimmung wird die Säure auf einem der im Vorstehenden besprochenen Wege abgeschieden und gewogen. Der sicherste Weg, welcher zur Kieselsäure führt, wird auch betreten, wenn es sich darum handelt das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Kieselsäure darzuthun; das Nichtvorhandensein giebt sich dann nämlich dadurch zu erkennen, dass man auf dem Wege keine Kieselsäure findet.

Aus denjenigen Silicaten, welche durch Salzsäure vollständig zersetzbar sind, scheidet man die Kieselsäure auf folgende Weise. Man digerirt dieselben, höchst fein zerrieben in einer Porzellanschale oder Platinschale, mit concentrirter Salzsäure bei gelinder Wärme so lange, bis am Boden der Schale, beim Reiben mit einem Glasstabe, nicht mehr ein sandiges, knirschendes Pulver zu fühlen ist, ein Beweis der vollständigen Zersetzung. Man dampft dann die Masse im Wasserbade zur völligen Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, setzt nach einigen Stunden Wasser und noch etwas Säure hinzu und erwärmt. Es löst sich Alles bis auf die Kieselsäure, welche als schlammiger Absatz ungelöst bleibt. Man sammelt dieselbe auf einem Filter, wäscht sie gut aus, trocknet, glüht und wägt sie. Nur die Silicate, welche bei der Digestion mit Salzsäure gelatiniren, aus denen also die Kieselsäure gallertartig ausgeschieden wird, lassen sich mit Sicherheit auf diesem Wege analysiren.

Diejenigen Silicate, welche von Salzsäure nicht oder nicht sicher vollständig zerlegt werden, müssen, um aus ihnen die Kieselsäure zu scheiden, der Operation des Aufschliessens unterworfen werden. Man mengt dieselben, höchst fein zerrieben, in einem Platintiegel mit dem vierfachen bis fünffachen Gewichte kohlensauren Kalis oder Natrons und schmilzt sie damit. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten durch einen Ueberschuss von Salzsäure zersetzt, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand weiter so behandelt, wie es oben gelehrt.

In Rücksicht auf die Ausführung der einzelnen Operationen, welche bei dieser, in den Laboratorien so häufig vorzunehmenden Scheidung vorkommen, mag noch das Folgende gesagt sein. Die Silicate müssen um so feiner zerrieben werden, je weniger leicht sie von dem Aufschliessungsmittel angegriffen werden, in einzelnen Fällen ist selbst das Schlämmen derselben anzuempfehlen. Das Vermischen des Aufschliessungsmittels mit dem Pulver der Silicate wird in dem Platintiegel selbst, worin die Schmelzung erfolgen soll, bewerkstelligt. Man bringt zuerst den grössten Theil

des Aufschliessungsmittels in den Tiegel, schüttet das Silicatpulver darauf und vermischt es mit jenem, mittelst eines glatten erwärmten Glasstabes oder Platindrahtes, die man schliesslich in dem Reste des Aufschliessungsmittels abspühlt.

Das Schmelzen wird entweder über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge unter Mitwirkung eines Gebläses oder aber in einem Windofen ausgeführt. Sehr bekannt ist die in Fig. 164 abgebildete Gebläsevorrichtung, welche den Namen Plattner'sche Spinne erhalten hat. Aus einer, etwa einen Zoll im Durchmesser haltenden hohlen Metallkugel, welche mit der Düse eines doppelten Blasebalges (des Blasebalges das Glasbläsertisches) mittelst einer passenden Röhrenleitung in Verbindung steht, gehen fünf gekrümmte, oben mit Löthrohrspitzen versehene Metallröhren aufwärts. Diese Vorrichtung wird so an der Spirituslampe angebracht, dass die aus den fünf Spitzen kommenden Luftströme, von aussen und unten her steil aufwärts in die Spiritusflamme blasen. Der Tiegel mit dem aufzuschliessenden Silicate wird über den Schornstein der Lampe mittelst der abgebildeten Hängevorrichtung aus dünnem Platindraht aufgehängt. In Zeit von 15 bis 20 Minuten ist die Aufschliessung vollständig erreicht, wenn man in der Handhabung des Apparates die erforderliche Erfahrung erlangt hat. Der Effect des Gebläses ist abhängig: 1) von der Richtung und Stärke der fünf Luftströme, 2) von der Grösse der Oeffnungen in den Löthrohrspitzen, 3) von dem Abstande der letztern von der Flamme, 4) von der Länge des herausgeschraubten Dochtes, 5) von der Höhe des Platintiegels über demselben, 7) von der Gestalt des Tiegels (schmale Tiegel mit kleinem Boden eignen sich am besten dazu), 7) von dem ungehinderten Verlaufe der fünf Luftströme durch die Flamme; dieselben dürfen nicht gegen den Docht strömen (Plattner, Pogg. Annalen, Bd. 65, S. 611; Handwörterbuch der Chemie, Artikel: Löthrohrgebläse). Reich benutzt eine einfachere Vorrichtung, indem er anstatt jener fünf Windröhren nur eine anwendet, welche von unten durch das Dochtrohr der Spirituslampe geht und eine senkrecht aufwärts blasende Flamme erzeugt, die besonders gegen den Boden des Tiegels wirkt. Die Löthrohrspitze darf hierbei keine zu kleine Oeffnung haben und der Docht muss dicker als gewöhnlich oder ein doppelter sein *). Einen

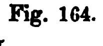
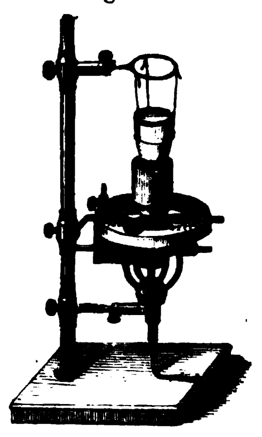


Fig. 164.



*) Ich habe oft ohne Weiteres die Lampe so über die Düse des Glasbläsertisches gesetzt, dass die Düse in die Brennröhre der Lampe hinaufreichte (O.).

ähnlichen Apparat hat Schulze beschrieben (Journal für praktische Chemie, Bd. 43, S. 368).

Soll das Schmelzen in einem Windofen bewerkstelligt werden, so darf der Platintiegel nicht direct zwischen die Kohlen gestellt werden, er leidet sonst durch die Asche der Kohlen bedeutend. Man stellt den Platintiegel in einen hessischen Tiegel, auf dessen Boden sich etwas Magnesia befindet, um die Berührung des Metalls mit der Masse des hessischen Tiegels zu verhüten. Der hessische Tiegel kommt dann, auf einem Untersatz von gebranntem Thon (einem Käse) auf den Rost des Ofens zu stehen.

Es ist unerlässlich die Temperatur bei dem Aufschliessen sehr allmälig zu steigern. Erhitzt man zu jählings, so setzt sich das Silicatpulver in dem geschmolzenen Aufschliessungsmittel zu Boden und die entweichende Kohlensäure verursacht Spritzen, selbst Uebersteigen. Erhitzt man allmälig, so dass der Inhalt des Tiegels einige Zeit nur gesintert bleibt, nicht schmilzt, so wirkt doch schon bei dieser niederen Temperatur die Kieselsäure zersetzend auf das kohlensaure Alkali, der grösste Theil der Kohlensäure entweicht, natürlich ohne Spritzen, und die Masse ist dann nach dem Schmelzen sogleich zähflüssig.

Die geschmolzene, aufgeschlossene Masse lässt sich, namentlich nach raschem Erkalten des Tiegels, durch vorsichtiges Drücken desselben oft als ein Stück von der Tiegelwand loslösen. Ist dies nicht der Fall, so muss man sie mit ein wenig Wasser befeuchten und in gelinder Wärme stehen lassen. Das Wasser zieht sich in die Spalten der Masse und sie lässt sich dann nach einiger Zeit mit Hülfe eines Platinspatels herausbringen.

Die Zersetzung der aufgeschlossenen Masse mittelst Salzsäure wird gewöhnlich in einem Becherglase bewerkstelligt. Man bringt den Tiegelinhalt so vollständig es angeht in ein Becherglas, giesst etwas Wasser darauf und tröpfelt nun nach und nach Salzsäure hinzu bis zur stark sauren Reaction, das ist bis das Aufbrausen aufhört. Um das Verspritzen zu verhüten, bedeckt man zweckmässig das Becherglas mit einem Uhrglase, das in der Mitte ein Loch hat, steckt in dasselbe die Spitze eines kleinen Trichters und lässt durch diesen die Säure einfliessen. Auch in dem Tiegel selbst kann man auf diese Weise die Zersetzung mit Salzsäure ausführen, wenn er hinreichend geräumig ist.

Die angesäuerte, zersetzte Masse wird aus dem Becherglase auf das Sorgfältigste in eine Porzellanschale oder Platinschale gespühlt und auch das, was etwa in dem Tiegel zurückgeblieben ist, wird mit Salzsäure und Wasser abgelöst und in die Schale gebracht. Man erkennt jetzt ob das Mineral gehörig aufgeschlossen worden, daran, dass am Boden der Schale kein knirschendes Pulver zu fühlen ist. Sollte sich dies zeigen, so ist es am Besten eine neue Quantität des Silicats mit grösserer Sorgfalt aufzuschliessen.

Der Inhalt der Schale wird nun, wie oben angegeben, im Wasser-

bade verdampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, der Rückstand, nachdem er mit Salzsäure befeuchtet einige Stunden gestanden, in Wasser aufgeweicht u. s. w.

In Bezug auf das Glühen der erhaltenen Kieselsäure ist zu bemerken, dass dasselbe mit äusserster Vorsicht ausgeführt werden muss. Man muss die Kieselsäure auf dem Filter so vollständig als möglich austrocknen und im Tiegel ganz allmälig anwärmen, weil sie sonst, wie eine Flüssigkeit in Bewegung geräth und verstäubt. Auch bei dem Einschütten der Säure von dem Filter in den Tiegel muss man sehr behutsam sein, damit Nichts davon durch Stäuben verloren geht. Das Filter mit der noch daran hängenden Säure wird für sich eingeäschert, weil es für die Prüfung der Säure auf ihre Reinheit unerlässlich ist, dass sich keine Filterasche dabei befinde. Die erhaltene Kieselsäure muss nämlich in einer Lösung von kohlensaurem Natron vollkommen löslich sein.

Wenn die alkalihaltigen Silicate zur Bestimmung der Kieselsäure mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen worden sind, so kann darin natürlich nicht das Alkali direct bestimmt werden. Es giebt zwei Wege, das Alkali in denselben zu bestimmen. Entweder man wendet zum Aufschliessen eine andere Base, gewöhnlich kohlensauren Baryt an, und dann lässt sich zugleich die Kieselsäure bestimmen, oder man entfernt die Kieselsäure durch Behandeln derselben mit Flusssäure, wo dann zur directen Bestimmung der Kieselsäure eine besondere Quantität des Silicats mit Alkali aufgeschlossen werden muss.

Zum Aufschliessen des Silicats mit kohlensaurem Baryt ist eine sehr hohe Temperatur erforderlich. Die Spirituslampe reicht dazu nicht aus. Will man die Operation in einem gewöhnlichen Windofen ausführen, so muss man sehr lange anhaltendes und sehr heftiges Feuer geben, da die Masse nicht in Fluss kommt. Am sichersten ist es, den Sefström'schen Gebläseofen zu benutzen, welcher Fig. 165 abgebildet ist. In diesem lässt sich die Masse zum Schmelzen bringen. Er besteht aus zwei Cylindern von starkem Eisenblech, einem äusseren von 20 Zoll Durchmesser und einem inneren von 14 Zoll Durchmesser, welche luftdicht mit einander verbunden werden. Der innere Cylinder, der eigentliche Ofen, welcher der grösseren Dauerhaftigkeit wegen, auf Füssen auf dem Boden des äusseren Cylinders aufruhen kann, ist mit einer über zwei Zoll dicken Lage von feuerfestem Thon ausgefüttert (*bb*), und es gehen durch denselben und durch die Ausfütterung, in gleicher Höhe vom Bo-

Fig. 165.



den, 8 Löcher von $^1/_2$ Zoll Durchmesser (*cc*). An dem äusseren Cylinder befindet sich ein röhrenförmiger Ansatz (*d*), in welchem ein, aus einem grossen Blasebalge herkommendes Rohr einmündet. Wird der Blasebalg in Thätigkeit gesetzt, so tritt die Luft in den Raum zwischen den beiden Cylindern (*aa*) und geht dann durch die Oeffnungen *cc* in den Ofen, wo sie die Verbrennung der in demselben befindlichen Brennmaterialien (Kohle oder Koaks, welche wenig Asche geben, oder ein Gemenge von beiden) bewirkt. Mit diesem Ofen kann eine so grosse Hitze gegeben werden, dass hessische Tiegel schmelzen und Gusseisen und Feldspath mit Leichtigkeit in Fluss kommen.

Die mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossene Masse wird, wie die mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossene, durch Salzsäure zerlegt, und die Flüssigkeit zur Scheidung der Kieselsäure eingedampft. Aus der von der Kieselsäure abgegangenen Flüssigkeit muss man dann gewöhnlich zuvörderst den Baryt mittelst Schwefelsäure fortschaffen, ehe man die darin enthaltenen Basen bestimmen kann. Wenn bei dem Aufschliessen mit kohlensaurem Baryt eine hinreichend hohe Temperatur gegeben worden, so entlässt der kohlensaure Baryt die Kohlensäure vollständig und bei der Behandlung der Masse mit Salzsäure zeigt sich dann also das lästige Aufbrausen nicht. Mehrere Silicate, welche durch kohlensaures Alkali kaum vollständig aufgeschlossen werden können, lassen sich leicht im Sefström'schen Ofen mittelst kohlensauren Baryts aufschliessen, so z. B. Zircon, Cyanit u. s. w.

Die Zerlegung der alkalihaltigen Silicate mit Flusssäure kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden; nämlich entweder, indem man flüssige Säure auf die Silicate wirken lässt oder indem man die mit Schwefelsäure angerührten Silicate der Einwirkung von Flusssäuregas aussetzt. Will man flüssige Säure benutzen, so giebt man dieselbe in einen geräumigen Platintiegel, trägt nach und nach das fein geriebene Silicat ein, verdampft zur Trockne, giesst auf den Rückstand nochmals Flusssäure, dampft wieder ein und wiederholt das Aufgiessen und Eindampfen, bis man sicher sein kann, dass die Zersetzung vollständig erfolgt ist. Hierauf giebt man zu dem Rückstande concentrirte Schwefelsäure, dampft den Ueberschuss dieser Säure ab und lösst nun schliesslich die im Tiegel bleibenden Schwefelsäure-Salze der Basen des Silicats in salzsäurehaltigem Wasser, um in dieser Lösung die Alkalien zu bestimmen.

Der chemische Process bei dem Aufschliessen der Silicate durch Flusssäure ist leicht verständlich. Die Flusssäure giebt mit der Kieselsäure der Silicate Fluorkiesel, mit den Basen der Silicate Fluormetalle, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser. Der Fluorkiesel verbindet sich aber theils mit den Fluormetallen zu Kieselfluormetallen, theils mit der überschüssigen Flusssäure zu Kieselfluorwasserstoffsäure. Wird nun schliesslich die aufgeschlossene Masse unter Zusatz von concentrirter

Schwefelsäure eingedampft, so werden alle Kieselfluorverbindungen zerlegt, es entweicht Fluorkiesel und Schwefelsäure-Salze bleiben zurück.

Wenn man das Aufschliessen der Silicate durch Flusssäure, um die Darstellung der flüssigen Flusssäure zu umgehen, mittelst Flusssäuregas bewerkstelligen will, so verfährt man am Besten auf die Weise, dass man auf den Boden einer, aus Blei ohne Löthung verfertigten, etwa 8 Zoll hohen Büchse Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei anrührt, darauf das fein gepulverte mit Schwefelsäure angefeuchtete Silicat in einem offenen Platintiegel, etwa 5 Zoll hoch über der Oberfläche der Mischung in die Bleibüchse einsetzt, diese mit einem Deckel verschliesst und mehrere Stunden lang auf einem Sandbade gelinde erwärmt. Zur Aufnahme des Platintiegels liegt in der Büchse bei $^3/_4$ ihrer Höhe, auf einem Absatze, der dadurch entsteht, dass der obere Theil etwas weiter ist, eine Bleiplatte, welche in der Mitte ein grosses Loch hat, um den Platintiegel einzusetzen, und welche zugleich mehrfach durchbohrt ist, um das sich entwickelnde Flusssäuregas hindurch zu lassen. Das Gas wird von der im Platintiegel befindlichen schwefelsäurehaltigen Mischung reichlich absorbirt und wenn das Silicat keinen Kalk oder andere Körper enthält, welche mit Schwefelsäure unlösliche Verbindungen geben, so findet man nach hinreichend langer Einwirkung beim Oeffnen der Büchse den Inhalt des Tiegels in der Regel in eine völlig klare Masse verwandelt, die dann weit verarbeitet wird (Varrentrapp, im chemischen Wörterbuch, Artikel Kiesel, Bestimmung und Trennung). Anstatt einer Büchse von Blei lassen sich natürlich auch bleierne Kästen von ähnlicher Einrichtung mit gleichem Erfolge benutzen.

Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass das Aufschliessen mit Flusssäure nicht ausschliesslich bei den alkalihaltigen Silicaten in Anwendung kommt, sondern dass auch alkalifreie Silicate häufig auf diesem Wege aufgeschlossen werden. Hat man die Analyse eines Silicats, unter Anwendung eines alkalischen Aufschliessungsmittels ausgeführt, so pflegt zur Controle eine zweite Analyse ausgeführt zu werden, bei welcher Flusssäure als Aufschliessungsmittel dient.

Noch mögen einige Worte über die Analyse von gemengten Silicaten gesagt sein. Manche Gesteine, wie der Klingstein, der Thonschiefer bestehen aus Gemengen zweier Kieselsäure-Verbindungen, von denen die eine durch Salzsäure zersetzbar die andere nicht durch diese Säure zersetzbar ist. Man pulvert diese Gemische aufs Feinste und lässt concentrirte Salzsäure bei gelinder Wärme darauf einwirken, verdünnt nach einigen Stunden mit Wasser und filtrirt. Die Lösung enthält alle Basen des durch die Säure zersetzbaren Antheils, der Rückstand auf dem Filter besteht aus der Kieselsäure desselben und aus dem durch die Säure unverändert bleibenden Antheile des Gesteins. Diesen Rückstand trägt man in eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali in kleinen Portionen ein und filtrirt jedesmal, nachdem man einige Zeit gekocht hat, so heiss als möglich. Zuletzt wirft man das Filter selbst in die alkalische Lauge.

Dadurch wird alle freie Kieselsäure gelöst. Man darf jedoch die ganze Menge des Rückstandes nicht auf einmal kochen und filtriren, weil sich sonst leicht gallertartige Kieselsäure beim Erkalten auf dem Filter ausscheidet. Die alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, lässt beim nachherigen Uebergiessen mit Wasser die Kieselsäure rein zurück. Der in Säure und der alkalischen Flüssigkeit unlösliche Antheil wird getrocknet und geglüht, um die Menge der häufig darin enthaltenen Kohle zu erfahren, und dann durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oder auf andere Weise aufgeschlossen (Varrentrapp, a. a. O.).

Der Thon, die kieselsaure Thonerde, lässt sich durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure vollständig zerlegen, und es giebt Fälle, wo dieser Weg zur Zerlegung eingeschlagen werden muss. Die Digestion wird in einem Platingefässe, bei einer dem Siedepunkte der Säure nahen Temperatur ausgeführt. Wasser nimmt dann aus der Masse schwefelsaure Thonerde und Schwefelsäure-Salze der anderen vorhandenen Basen auf und lässt die Kieselsäure ungelöst zurück. Kocht man dann diesen Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so löst er sich vollständig, wenn dem Thon nicht Sand beigemengt war, im anderen Falle bleibt der Sand ungelöst. Gerade für diesen Fall, nämlich zur Bestimmung des Sandes im Thon ist dieser Weg der Analyse äusserst brauchbar. Nur die durch die Schwefelsäure von der Thonerde getrennte Kieselsäure ist nämlich löslich in den Lösungen der genannten kohlensauren Alkalien, der Sand ist unlöslich. Kocht man den Thon, vor der Digestion mit concentrirter Schwefelsäure, einige Minuten mit verdünnter Aetzlauge oder einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so lösen diese häufig ebenfalls etwas Kieselsäure auf, was den Beweis abgiebt, dass dem Thone Kieselsäure beigemengt ist, die bei seiner Entstehung aus Silicaten abgeschieden worden (siehe Thon).

Schwefelkiesel.

Kieselsupersulfid. — Formel: SiS_3 oder SiS_2 oder SiS. — In 100: Kiesel 30,8, Schwefel 69,2.

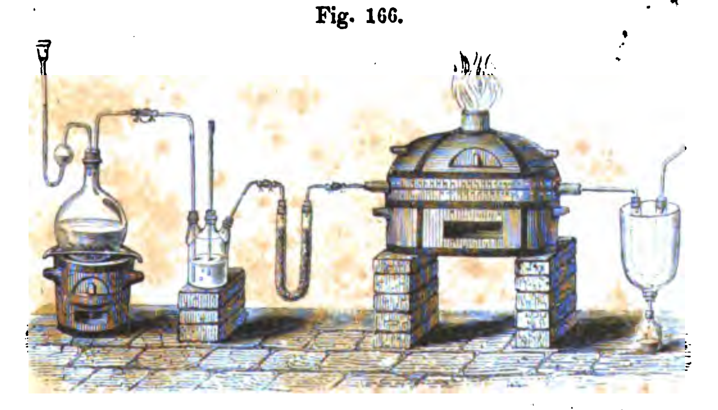
Wie das Bor verbrennt auch der Kiesel in Schwefeldampf nur unvollständig zu Schwefelkiesel. An den Stellen, wo die Umwandlung des Kiesels in Schwefelkiesel vollständig erfolgt ist, ist die Masse weiss und erdig. Als Nebenproduct wird Schwefelkiesel in Gestalt eines graulichweissen Körpers bei der Darstellung von Chlorschwefelkiesel erhalten (siehe diesen).

Der Schwefelkiesel ist bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft unveränderlich, beim Glühen an der Luft verwandelt er sich aber, jedoch langsam, in Kieselsäure, indem schweflige Säure entweicht. Mit Wasser übergossen, giebt er Schwefelwasserstoff und Kieselsäure und zwar die lösliche Modification dieser Säure (Seite 614). Diese Zersetzung beweist, dass seine Zusammensetzung der der Kieselsäure

Kieselsuperchlorid. — Formel: $SiCl_3$. Aequivalent: 127,74 oder 1596,7. — In 100: Kiesel 16,72, Chlor 83,28 — oder $SiCl_2$. Aequivalent: 85,16 — oder 1064,5 oder SiCl Aequivalent: 42,58 oder 532,25. —

Der Kiesel verbrennt, wenn er in trocknem Chlorgas erhitzt wird, zu Chlorkiesel, der als condensirbarer Dampf auftritt. Der bequemste Weg zur Darstellung des Chlorkiesels ist der, auf welchem man das Chlorbor bereitet; man erhitzt nämlich ein inniges Gemenge aus Kieselsäure und Kohle in einem Strome trockenen Chlorgases. Das Chlor allein ist nicht im Stande, den Sauerstoff aus der Kieselsäure zu deplaciren, die Kohle unterstützt durch ihr Vereinigungsstreben zum Sauerstoff das Vereinigungsstreben des Chlors zu Kiesel, es entstehen Kohlenoxyd und Chlorkiesel, welcher letztere in einer kalten Vorlage verdichtet werden kann, während das erstere entweicht. Die zur Bereitung des Chlorkiesels auf diesem Wege erforderliche Kieselsäure muss die feinpulverige sein, wie sie durch Zersetzung der kieselsauren Alkalien mittelst Salzsäure, Eindampfen u. s. w. erhalten wird. Um ein möglichst inniges Gemenge der Kieselsäure mit Kohle zu erhalten, das einen gewissen Zustand von Porosität besitzt, welcher die Einwirkung des Chlors erleichtert, vermischt man die Kieselsäure mit dem gleichen Gewichte Kienruss, setzt dem Gemische soviel Oel hinzu, dass ein dicker Teig entsteht, formt daraus kleine Kugeln, rollt diese in Kohlenpulver und glüht sie in einem gut bedeckten Tiegel vollständig aus. Das Erhitzen dieser Kugeln in dem Chlorgase geschieht in einer Porzellanröhre, welche durch einen gut ziehenden Ofen hindurch gelegt ist, wie es Fig. 166 zeigt. Das in dem

Fig. 166.



Kolben entwickelte Chlorgas wird zuerst durch eine Flasche, welche concentrirte Schwefelsäure enthält, dann durch eine Röhre geleitet, worin

sich Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure benetzter Bimsstein befinden. Man beginnt das Chlor langsam zu entwickeln, wenn man die Porzellanröhre mit Kohlen umgiebt, damit der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, sobald das Gemisch von Kieselsäure und Kohle in der Porzellanröhre die zur Zersetzung erforderliche lebhafte Glühhitze erreicht hat. Zur Condensation des auftretenden Chlorkiesels dient eine Uförmige Röhre, welche unten, zur Ansammlung des Products ausgebuchtet oder aber zu einer offenen Spitze ausgezogen ist, durch die das flüssige Product in ein untergestelltes Fläschchen abfliesst. Die Röhre wird mittelst eines durchbohrten Korkes in einer Glasglocke befestigt, welche zur Aufnahme von Eis oder einer Kältemischung dient. Bei der Darstellung grösserer Mengen des Präparats ersetzt man die Porzellanröhre durch eine tubulirte irdene Retorte, welche in einen gut ziehenden Windofen gelegt wird und durch deren Tubulus man, mittelst einer tief hinabreichenden, eingekitteten Porzellanröhre, das Chlorgas eintreten lässt. Den Hals der Retorte verbindet man dann zweckmässig mit einem Röhren-Kühlapparate, in welchem die Condensation des Chlorkiesels leicht erfolgt.

Der erhaltene Chlorkiesel ist fast immer durch aufgelöstes Chlorgas gelb gefärbt. Um ihn davon zu befreien und völlig rein zu erhalten, schüttelt man ihn in einer trocknen Flasche mit Quecksilber, in welchem ein wenig Kalium aufgelöst sein kann, dann decanthirt man ihn und rectificirt ihn aus einer völlig trocknen Retorte in eine ebenfalls völlig trockne Vorlage.

Der Chlorkiesel ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0° C. das specifische Gewicht 1,523 besitzt und bei 59° C. siedet (Ebelmen).

Er zersetzt sich mit Wasser gerade auf in Kieselsäure und Chlorwasserstoffsäure, was beweist, dass Kieselsäure und Chlorkiesel correspondirende Verbindungen sind ($SiCl_3$ und $3HO$ geben: SiO_3 und $3HCl$). Bringt man ihn mit wenig Wasser zusammen, so entsteht Kieselsäuregallerte und Chlorwasserstoffsäuregas entweicht, mit vielem Wasser zusammengebracht entsteht eine Lösung, in welcher einige Flocken von Kieselsäuregallerte schwimmen. Die Feuchtigkeit der Luft wirkt in gleicher Weise zersetzend darauf, deshalb raucht er an der Luft und riecht er stechend sauer. Kalium bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unverändert in demselben, erhitzt man aber das Kalium in seinem Dampfe, so entsteht Chlorkalium und Kiesel wird frei, was einen Weg zur Darstellung des Kiesels abgiebt (Seite 608).

Das specifische Gewicht des Dampfes des Chlorkiesels ist von Dumas zu 5,94 gefunden worden. Nimmt man an, dass 1 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Kieseldampf und 6 Vol. (3 Aeq.-Vol.) Chlorgas 3 Vol. des Dampfes geben, so berechnet sich das specifische Gewicht desselben zu 5,86. Bemerkt zu werden verdient, dass das Verdichtungsverhältniss 7 : 3 abweicht von dem bei dem analogen Chlorbor beobachteten 7 : 4. Diejenigen Chemiker, welche dem Chlorkiesel die Formel $SiCl_2$ geben, neh-

men an, dass 1 Vol. Kieseldampf (0,98) und 2 Vol. Chlorgas (4,88) 1 Vol. Chlorkieseldampf geben. Das Aequivalentvolum des Kieseldampfs ist dann 2.

Leitet man über Chlorkiesel trocknes Ammoniakgas, so entsteht eine weisse feste Masse, welche erhitzt werden kann ohne sich zu zersetzen, welche aber mit Wasser in Kieselsäure, Salmiak und Ammoniak zerfällt.

Die Zusammensetzung des Chlorkiesels ist von Pelouze, behufs der Feststellung des Aequivalents des Kiesels auf die Weise ermittelt worden, dass er eine gewogene Menge desselben durch Wasser zersetzte und dann in der Flüssigkeit die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure durch Silberlösung bestimmte (Seite 581; Journal für praktische Chemie, Bd. 35, S. 79).

Chlorschwefelkiesel. Kieselsupersulfochlorid. — Formel: $SiCl_2S$. — In 100; Kiesel 19,7, Chlor 65,47, Schwefel 14,83. — Diese von Pierre entdeckte Verbindung entsteht, wenn Chlorkieseldampf, gemengt mit trocknem Schwefelwasserstoffgas, durch eine rothglühende Porzellanröhre geleitet wird. 1 Aeq. Wasserstoff aus Schwefelwasserstoff verbindet sich mit 1 Aeq. Chlor des Chlorkiesels zu Chlorwasserstoffsäure und 1 Aeq. Schwefel tritt an die Stelle des entzogenen Chlors: $SiCl_3$ und HS geben $SiCl_2S$ und HCl.

Zur Darstellung der Verbindung leitet man einen Strom von trocknem Schwefelwasserstoffgas durch den Tubulus einer kleinen Retorte, worin sich Chlorkiesel befindet und deren Hals in der Porzellanröhre mittelst eines trockenen Korkes befestigt ist. Das Gasleitungsrohr darf nur wenig unter die Oberfläche des Chlorkiesels tauchen, damit nicht zu viel Chlorkieseldampf durch den Gasstrom weggeführt werde. Zum Auffangen des Products dient eine Uförmige Röhre, welche gut abgekühlt wird. Es sammelt sich in derselben eine rauchende milchichte Flüssigkeit von stechendem und stinkendem Geruche, welche nach mehrtägiger Ruhe klar wird und ausser pulverförmigem Schwefel auch Schwefelkrystalle absetzt. Destillirt man dieselbe, so geht anfangs bei 90° bis 100° C. die Verbindung gemengt mit Chlorkiesel, später, bei 100°, die reine Verbindung über. Man unterbricht die Destillation, wenn der teigige Rückstand, von welchem unten weiter die Rede sein wird, dicke weisse Nebel auszustossen beginnt.

Der Chlorschwefelkiesel ist eine farblose rauchende Flüssigkeit von 1,45 specif. Gew. bei 15° C., welche fast genau bei 100° C., also beim Siedepunkte des Wassers siedet. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich in Salzsäure, Kieselsäure und Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung einer geringen Menge von Schwefel (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 69, S. 74).

Wie die mitgetheilte Formel zeigt, lässt sich die Verbindung als Chlorkiesel betrachten, in welchem 1 Aeq. Chlor durch 1 Aeq. Schwefel vertreten ist. Nach Berzelius' Ansicht über die Constitution dieser

Art von Verbindungen würde sie eine Verbindung von Schwefelkiesel und Chlorkiesel sein: $3\,SiCl_2S = SiS_3, 2\,SiCl_3$.

Pierre knüpft an die Zusammensetzung der Verbindung Betrachtungen über das Aequivalent des Kiesels. Erhält die Kieselsäure die Formel: SiO_3, so ist die Formel für die Verbindung: $Si_3S_2Cl_4$, giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO, so wird die Formel für die Verbindung: Si_3SCl_2; beide Formeln sind weit weniger einfach als die mitgetheilte Formel: $SiCl_2S$, nach welcher die Kieselsäure als SiO_3 betrachtet wird. Zu Berzelius Ansicht stimmen die ersteren Formeln eben so gut wie die letztere; die Formel $Si_3S_2Cl_4$ wird darnach nämlich: $SiS_2, 2\,SiCl_2$; die Formel Si_3SCl_2 wird zu $SiS, 2\,SiCl$ (siehe oben).

Das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung wurde von Pierre zu ohngefähr 5,3 gefunden. Das nach der Formel: $SiCl_2S$ = 8 Vol. berechnete specifische Gewicht ist 5,63. Würde eine Condensation auf 2 Vol. stattfinden, so wäre die Dichtichkeit 7,545 und bei 4 Vol. 3,77 (a. a. O, S. 78).

Der Rückstand, welcher bei der Rectification des rohen Chlorschwefelkiesels in der Retorte bleibt (siehe oben), ist im Wesentlichen Schwefelkiesel; erhält man ihn längere Zeit bei 280 bis 300° C., so gehen die letzten Spuren von Chlorverbindungen weg und erhitzt man ihn dann in Stickstoffgas, so entweicht der beigemengte Schwefel, und es bleibt der Schwefelkiesel fast vollkommen rein zurück (Seite 630).

Bromkiesel.

Kieselsuperbromid. — Formel: $SiBr_3$ oder $SiBr_2$ oder $SiBr$. — In 100: Kiesel 8,1, Brom 91,9. — Der Bromkiesel wird genau so wie der Chlorkiesel dargestellt. Man leitet Bromdampf über ein inniges Gemenge von Kieselsäure und Kohle, das in einer Porzellanröhre zum starken Glühen erhitzt ist und lässt die auftretenden flüchtigen Zersetzungsproducte, den Bromkieseldampf und das Kohlenoxydgas, durch eine stark erkaltete Uförmige Röhre gehen, worin sich der Bromkieseldampf verdichtet. Um freies Brom zu entfernen, wird das flüssige Product mit Quecksilber geschüttelt und rectificirt (S. 632).

Der Bromkiesel ist eine farblose rauchende Flüssigkeit von 2,813 specif. Gew. bei 0° C., welche bei — 12° bis 13° C. zu einer undurchsichtigen weissen Masse von schwachem Perlmutterglanz erstarrt und bei 153,3° C. siedet (Pierre). Er wird durch Wasser auf gleiche Weise wie der Chlorkiesel zerlegt, dem er auch in dem übrigen Verhalten ähnlich ist.

Eine Verbindung des Kiesels mit Jod ist nicht gekannt.

Fluorkiesel.

Kieselsuperfluorid. — Formel: $SiFl_3$. — Aequivalent: 78,36 oder 979,5 — oder: $SiFl_2$; Aequivalent: 52,24 oder 653 — oder: $SiFl$;

beobachtet und von Pristley als eine eigenthümliche Verbindung erkannt, aber erst Gay-Lussac und Thénard ermittelten ihre Natur und Zusammensetzung.

Zur Darstellung des Fluorkieselgases wird ein Gemenge aus gleichen Theilen gepulvertem Flussspath und zerstossenem Glase oder Quarzsand in einem Kolben oder einer Digerirflasche mit soviel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dass ein dünner Brei entsteht, dann wird mittelst eines durchbohrten Korkes ein Gasleitungsrohr aufgesetzt und der Kolben gelinde erwärmt. Es erfolgt sogleich die Entwickelung des Gases und die Masse schwillt sehr an, weshalb das Entbindungsgefäss geräumig zu nehmen und nur etwa zu einem Drittheile zu füllen ist. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden, weil es vom Wasser augenblicklich zersetzt wird und aus diesem Grunde müssen auch alle Theile des Apparats sorgfältig ausgetrocknet sein.

Der Process, durch welchen der Fluorkiesel hierbei gebildet wird, ist leicht verständlich. Die concentrirte Schwefelsäure entwickelt bekanntlich mit Flussspath Fluorwasserstoffsäure, indem schwefelsaurer Kalk entsteht ($CaFl$ und HO,SO_3 geben: HFl und CaO,SO_3); trifft nun die Fluorwasserstoffsäure mit Kieselsäure oder Kieselsäure-Verbindungen (hier Glas) zusammen, so setzt sie sich mit dieser Säure zu Wasser und Fluorkiesel um, welcher letztere gasförmig entweicht, da das Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure zurückgehalten wird: ($3HFl$ und SiO_3 geben $3HO$ und $SiFl_3$). Die glasätzende Wirkung der Flusssäure beruht im Wesentlichen auf dieser Wechselzersetzung (Seite 484).

Das Fluorkieselgas gleicht im Allgemeinen dem Fluorborgas. Es ist farblos, bildet in feuchter Luft starke Nebel, riecht und schmeckt stechend sauer und röthet selbst stark getrocknetes Lackmuspapier. Von Faraday ist es unter einem Drucke von 9 Atmosphären durch eine Temperatur von — 106,5° C. zu einer klaren farblosen, höchst beweglichen Flüssigkeit verdichtet worden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 154) und auch Natterer condensirte es durch die Kälte, welche verdampfendes Stickstoffoxydul hervorbringt. Das specifische Gewicht des Gases ist nach Davy: 3,574, nach Dumas: 3,600; es enthält sein doppeltes Volumen Fluor. 1 Vol. Kieseldampf und 6 Vol. Fluordampf haben sich hiernach zu 3 Vol. Fluorkieselgas verdichtet.

1 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Kieseldampf	2,952
6 Vol. (3 Aeq.-Vol.) Fluorgas . .	7,878
3 Vol. Fluorkieselgas	10,830

also berechnetes specifisches Gewicht: $\frac{10,830}{3} = 3,610$ (siehe übrigens Chlorkiesel). Wegen des sehr bedeutenden specifischen Gewichts des



Gases kann man Gefässe sehr bequem mit demselben auf die Weise füllen, dass man das Gasleitungsrohr des Apparats, aus welchem das Gas entwickelt wird, bis auf den Boden des Gefässes treten lässt.

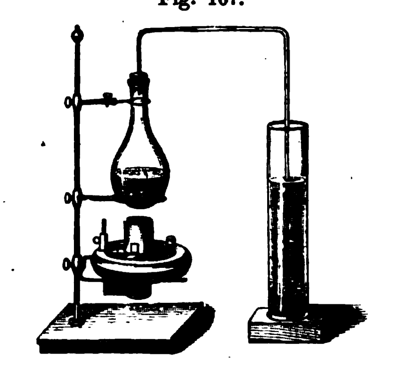
Das Fluorkieselgas erträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur wenig darauf, erhitzt man aber das Metall, so verbrennt es in dem Gase mit rothem Licht zu Fluorkalium, indem Kiesel abgeschieden wird. Glühendes Eisen entzieht ihm ebenfalls das Fluor. Alkalische Basen und Metalloxyde absorbiren das Gas, häufig unter bedeutender Wärmeentwicklung. Nach Kuhlmann verbindet es sich mit Stickstoffoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure; das Hydrat der letzteren absorbirt eine reichliche Menge davon und bildet damit eine rauchende Flüssigkeit, aus welcher Wasser keine Kieselsäure fällt. Mit krystallisirter Borsäure giebt es eine weisse Verbindung, welche aus gleichen Aequivalenten Borsäure und Fluorkiesel besteht ($3HO, BO_3 + SiFl_3$) und mit Ammoniakgas verbindet es sich zu einer weissen sublimirbaren Verbindung.

Das interessanteste Verhalten des Fluorkieselgases ist das Verhalten beim Zusammentreffen mit Wasser. Wird das Gas in Wasser geleitet oder spritzt man Wasser in ein Gefäss, worin das Gas enthalten, so wird es augenblicklich zersetzt und es erfolgt Ausscheidung von Kieselsäuregallerte. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als wenn die stattfindende Zersetzung gleich wäre der, welche der Chlorkiesel beim Zusammentreffen mit Wasser erleidet, dass nämlich Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure gebildet würden ($SiFl_3$ und $3HO = SiO_3$ und $3HFl$), aber wenn man berücksichtigt, dass die Fluorwasserstoffsäure, im Gegentheil, Kieselsäure auflöst, indem sie sich mit derselben zu Fluorkiesel und Wasser umsetzt, so leuchtet ein, dass der vorgehende Process ein anderer sein muss, dass nicht freie Fluorwasserstoffsäure neben Kieselsäure in der Flüssigkeit vorhanden sein kann. Es wird beim Zusammentreffen des Fluorkieselgases mit Wasser nur ein Drittheil desselben in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure zerlegt, und die so gebildete Fluorwasserstoffsäure verbindet sich mit den zwei Drittheilen unzersetztem Fluorkiesel zu einer Säure, welche den Namen Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselflusssäure erhalten hat, so dass sich der Process auf folgende Weise veranschaulichen lässt:

$$3SiFl_3 \text{ und } 3HO \text{ geben } SiO_3 \text{ und } 3HFl^\frown 2SiFl_3$$

Wenn man zur Darstellung der Kieselflusssäure das Fluorkieselgas in Wasser leiten will, so darf das Gasleitungsrohr nicht in das Wasser tauchen, denn es würde sogleich von der ausgeschiedenen Kieselsäuregallerte verstopft werden. Man muss auf den Boden des Glasgefässes, in welches das Wasser gegeben werden soll, ohngefähr einen Zoll hoch Quecksilber giessen und in dieses das Gasleitungsrohr treten lassen, so dass das Gas erst durch die Quecksilberschicht gehen muss, ehe es mit dem Wasser in Berührung kommt, wie es Fig. 167 zeigt. Jede Gas-

Fig. 167.



steigt. Es geschieht häufig, dass sich im Verlaufe der Operation im Wasser Röhren von Kieselsäure bilden, durch welche das Gas unzersetzt an die Oberfläche steigt, wenn man sie nicht von Zeit zu Zeit durch Umrühren zerstört. Das Wasser nimmt ohngefähr das Anderthalbfache seines Gewichts von dem Gase auf und verwandelt sich in eine gallertartige durchscheinende Masse, welche an der Luft raucht. Presst man dieselbe in einem reinen Tuche aus, so bleibt in demselben Kieselsäure zurück und die ablaufende Flüssigkeit ist eine concentrirte Lösung von Kieselflusssäure, welche man durch Filtration völlig klar erhalten kann.

Wenn man die Materialien zur Entwicklung des Fluorkiesels in eine Retorte giebt und, ohne Lutum, eine geräumige Vorlage vorlegt, worin sich etwas Wasser befindet, so hat man ebenfalls einen zweckmässigen Apparat für die Bereitung von Kieselflusssäure. Man muss dabei die Vorlage häufig drehen, um die an der Oberfläche des Wassers entstehende Decke von Kieselsäuregallerte zu zerstören und die Wände der Vorlage immer benetzt zu erhalten.

Trägt man Kieselsäure in höchst concentrirte Flusssäure, so setzt sie sich mit dieser unter beträchtlicher Erhitzung in Fluorkiesel und Wasser um, und es entweicht Fluorkieselgas, ist aber die Flusssäure verdünnt, so verbindet sich der Fluorkiesel mit Flusssäure und es entsteht eine Lösung von Kieselflusssäure (Seite 484). Auch dies ist ein Weg zur Darstellung der Kieselflusssäure.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Kieselflusssäure ist eine farblose sehr saure Flüssigkeit, welche nicht auf Glas wirkt, welche also in Glasgefässen aufbewahrt werden kann. Sie lässt sich durch Verdampfen nur bis zu einem gewissen Grade concentriren und nicht unzersetzt destilliren; sie zerfällt nämlich bei weiterem Verdampfen in Fluorkiesel und Fluorwasserstoffsäure. Wird das Verdampfen in Glasgefässen ausgeführt, so wirkt natürlich die Fluorwasserstoffsäure auf das Glas, das Glas wird angefressen, Fluorkiesel entweicht und es entstehen Kieselfluormetalle. Verdampft man das Gemenge aus Kieselflusssäure und gallertartiger Kieselsäure, wie es durch Einleiten des Fluorkieselgases in Wasser erhalten wird, in Glasgefässen, so bleiben diese unversehrt, weil dann die Fluorwasserstoffsäure auf die gallertartige

Kieselsäure, nicht auf die Kieselsäure des Glases wirkt. Es entweicht Fluorkiesel und es bleibt kein Rückstand.

Alle Metalloxyde, welche starke Basen sind, zersetzen die Kieselflusssäure, wenn man dieselbe im Ueberschusse anwendet; es wird Kieselsäure ausgeschieden und es entstehen Fluormetalle. Wird aber nicht mehr von den Basen dazu gebracht als erforderlich ist, um die Fluorwasserstoffsäure zu sättigen, so erhält man Verbindungen, welche der Kieselflusssäure analog zusammengesetzt sind, Verbindungen, welche an der Stelle der Fluorwasserstoffsäure Fluormetalle enthalten. Die Formel der Kaliumverbindung ist z. B. $3 KaFl, 2 SiFl_3$ und die Formeln der anderen Verbindungen sind dieser gleich; immer wird der Wasserstoff der Kieselflusssäure gegen das Metall des Oxyds ausgetauscht, indem sich derselbe mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser vereinigt:

Kieselflusssäure	und Kali	geben Kieselfluorkalium	und Wasser
$3 HFl, 2 SiFl_3$	$3 KaO$	$3 KaFl, 2 SiFl_3$	$3 HO$.

Die Kieselflusssäure verhält sich hiernach wie eine Wasserstoffsäure, sie ist eine mit Fluorkiesel gepaarte Fluorwasserstoffsäure: $3 HFl \frown 2 SiFl_3$; die Kieselfluormetalle sind Fluormetalle gepaart mit Fluorkiesel; das Kieselfluorkalium z. B. ist: $3 KaFl \frown 2 SiFl_3$. Das Verhältniss von 3 : 2, in welchem die beiden Fluoride mit einander verbunden sind, ist ungewöhnlich. Giebt man der Kieselsäure die Formel: SiO_2, dem Fluorkiesel also die Formel: $SiFl_2$, so werden die Formeln für die Kieselflusssäure und die Kieselfluormetalle weit einfacher, so bestehen die Verbindungen aus gleichen Aequivalenten der beiden Fluoride. Die Kieselflusssäure ist dann: $HFl \frown SiFl_2$, das Kieselfluorkalium: $KaFl \frown SiFl_2$. Clark macht darauf aufmerksam, dass man auch in diesen letzten Formeln alles Fluor mit dem Kiesel zu einem zusammengesetzten Salz-Bilder: $SiFl_3$ (Silicofluor) verbunden annehmen könne. Die Kieselflusssäure wäre dann Silicofluorwasserstoffsäure: $H(SiFl_3)$, das Kieselfluorkalium würde zu Silicofluorkalium: $Ka(SiFl_3)$ u. s. w. Dass die Kieselflusssäure wie die Kieselfluormetalle auch als Doppelfluoride resp. von Fluorwasserstoffsäure und Fluormetallen mit Fluorkiesel betrachtet werden können, braucht wohl kaum besonders angeführt zu werden.

Die Kieselfluormetalle sind meistens leicht löslich in Wasser und krystallisirbar und diese werden direct durch Auflösen der Base oder deren Kohlensäure-Salz in der Säure dargestellt. Einige aber sind so wenig löslich, dass sich die Kieselflusssäure als Reagens gebrauchen lässt. Mit den neutralen Kali-, Natron-, Lithion- und Baryt-Salzen giebt z. B. die Kieselflusssäure Niederschläge von Kieselfluorkalium, Kieselfluornatrium u. s. w. Die in den Lösungen der ersten drei Salze entstehenden Niederschläge sind so durchscheinend, dass man sie anfangs in der Flüssigkeit kaum wahrnimmt; das Kaliumsalz macht die Flüssigkeit irisiren; der Niederschlag in Barytlösungen ist krystallinisch. Es ist bemerkenswerth, dass gerade die Basen, welche gewöhnlich lösliche Salze

dem Kalisalze benutzt (Seite 408). Auch das Kieselfluorbarium ist fast ganz unlöslich und da das Kieselfluorstrontium leicht löslich ist, so dient die Kieselflusssäure als Unterscheidungsmittel und selbst als Scheidungsmittel des Baryts von dem sehr ähnlichen Strontian.

Kohlenstoff.

Lat.: *Carboneum.* — Zeichen: C. — Aequivalent 6 oder 75. — Specifisches Gewicht des Kohlenstoffdampfs (hypothetisch): 0,829275, abgekürzt 0,8293 oder 0,830. — 1 Vol. Kohlenstoffdampf = 1 Aequivalent Kohlenstoff, also Aequivalentvolum: 1.

Lavoisier nahm zuerst den Kohlenstoff für ein Element; er wies nach, dass beim Verbrennen des Demants, den er als reinen Kohlenstoff erkannte, gerade so wie beim Verbrennen von Kohle, Kohlensäure gebildet werde, dieselbe Säure, welche er auch durch Erhitzen von Quecksilberoxyd mit Kohle erhalten hatte.

Zwei in der Natur vorkommende, im Aeussern ganz verschiedene Körper, der werthvollste Edelstein, der Demant, und die bleigraue Substanz, welche das Material für die Bleistifte abgiebt, der Graphit, sind beide das Element Kohlenstoff, und zwar in krystallisirtem Zustande. Die Krystallform des Demants ist aber ganz verschieden von der des Graphits; der Demant krystallisirt in Formen, welche dem regulären Systeme angehören, der Graphit krystallisirt sechsgliedrig und es bietet daher der Kohlenstoff ein höchst interessantes Beispiel von Dimorphie dar (Seite 223). Mit dieser Verschiedenheit der Form sind auch wesentliche Verschiedenheiten anderer physikalischer Eigenschaften verbunden, so namentlich Verschiedenheit des specifischen Gewichts, der specifischen Wärme und der Leitungsfähigkeit für Wärme und für Elektricität, so dass sich der Kohlenstoff in diesen verschiedenen Formen in mancher Beziehung nicht wie ein und derselbe Körper verhält. Man unterscheidet hiernach zwei allotropische Modificationen des Kohlenstoffs, den Alpha-Kohlenstoff: αC (Demant) und den Beta-Kohlenstoff: βC (den Graphit).

Verbindungen des Kohlenstoffs kommen in der Natur ungemein verbreitet und in ausserordentlicher Menge vor. Die Verbindung mit Sauerstoff, die gasförmige Kohlensäure macht einen wesentlichen Bestandtheil der Atmosphäre aus (Seite 94 u. f.), entströmt hie und da in grosser Menge dem Innern der Erde und findet sich aufgelöst in jedem Wasser (Seite 76). Kohlensäure-Salze sind ebenfalls ausserordentlich verbreitet und oft in grossen Massen angehäuft, namentlich bildet der kohlensaure

Kalk ganze Gebirgsmassen. Alle organischen Verbindungen, alle Pflanzenstoffe und Thierstoffe sind Kohlenstoffverbindungen, es giebt keine einzige organische Verbindung, welche nicht Kohlenstoff als Bestandtheil enthält; der Kohlenstoff ist, wie man sagen kann, das organische Element und mit wenigen Ausnahmen sind alle Kohlenstoffverbindungen organische Verbindungen! Steinkohlen, Braunkohlen und Torf sind Umwandlungsproducte von Pflanzen, sind ebenfalls kohlenstoffhaltige Substanzen und einige Steinkohlen, die Anthracite, bestehen fast ganz aus Kohlenstoff.

Was man Kohle nennt, ist mehr oder weniger reiner Kohlenstoff, der durch Zersetzung organischer Körper, meistens durch Einwirkung von Hitze auf organische Körper erhalten wurde. Nach Frankenheim ist die Kohle wahrscheinlich ein Gemenge von Alpha- und Beta-Kohlenstoff (Journal für praktische Chemie, Bd. 54, Seite 465); gewöhnlich pflegt man aber dieselbe, oder doch einige Arten derselben, als eine dritte Modification des Kohlenstoffs, als amorphen Kohlenstoff gelten zu lassen und Gamma-Kohlenstoff: γC zu nennen. Auch der Russ ist eine Art von Kohle.

In dem Folgenden soll nun der Kohlenstoff in den verschiedenen Formen und Zuständen näher betrachtet werden:

Demant. Der Demant findet sich in angeschwemmten Lagern in Indien, auf Borneo und in Brasilien. Sein Vorkommen in diesen Lagern ist ein sehr seltenes; grosse Massen des Gerölles und Sandes müssen verwaschen und geschlämmt werden, um die Demanten zu erhalten. Auf Gängen hat man den Demant nicht angetroffen, in neuerer Zeit ist er indess in Brasilien, in anstehendem Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer) eingewachsen gefunden worden.

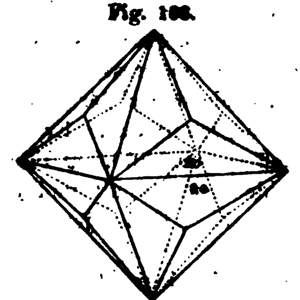
Die Krystalle des Demants sind mit einer Kruste überzogen; entfernt man diese, so zeigen sie den höchsten Glanz. Sie brechen das Licht sehr stark und sind meistens farblos durchsichtig, aber es giebt auch gefärbte Demanten. Die gewöhnlichsten Farben sind die gelbe und braune, seltener sind schwarze, blaue, grüne und rosenrothe Demanten.

Die Grundform des Demants ist ein regelmässiges Octaëder; man findet ihn aber oft in Krystallen, welche durch 24 oder 48 dreiseitige Flächen begrenzt sind, immer aber lassen sich diese Krystalle nach der Richtung der Octaëderflächen spalten, welche gerade den, dem Demante eigenthümlichen Glanz, den Demantglanz zeigen. Die Flächen der Krystalle erscheinen häufig gekrümmt, was davon herrührt, dass die Spitze und die Kanten der flachen Pyramiden, welche auf den Flächen befindlich waren, abgerieben worden sind. Werden z. B. von dem Dreimalachtflächner Fig. 168 die Spitze und die Kanten der auf den Octaëderflächen sitzenden dreiseitigen Pyramiden abgerieben, so entsteht ein Octaëder mit gekrümmten gewölbten Flächen (Regnault).

Der Demant ist der härteste aller Edelsteine, überhaupt aller Körper; er ritzt alle anderen Körper und wird nicht von der här-

testen Feile angegriffen. Sein Name ist von ἀδάμας, unbezwingbar, abgeleitet. Er ist indess ziemlich spröde, so dass er ohne Schwierigkeit in Stücke zerschlagen werden kann.

Fig. 166.



Wie es gewöhnlich bei den natürlichen Krystallen der Fall ist, so haben auch die natürlichen Flächen des Demants eine grössere Härte als die durch Spalten oder Schleifen erhaltenen künstlichen Flächen. Eine Kante seiner Krystalle, welche von zwei ebenen Flächen gebildet wird, ritzt nur Glas; aber eine von zwei gekrümmten Flächen (wie die Kante einer convexen Linse) gebildete Kante, ritzt nicht allein die Oberfläche, sondern erzeugt auch eine Spalte von geringer Tiefe und wird in dem Glaserdemante zum Schneiden von Glas benutzt. Zieht man mit dem Glaserdemante, mit Hülfe eines Lineals, eine Linie auf einer Glastafel, so bricht das Glas, weil es eingeschnitten ist, sehr leicht dieser Linie entlang.

Da der Demant von keinem anderen Körper geritzt wird, so kann er nur durch sich selbst, durch sein eignes Pulver, welches in einem Stahlmörser dargestellt wird und den Namen **Demantbord** führt, geschliffen werden. Das Schleifen und Poliren geschieht auf einer Scheibe von weichem Stahl, welche sich horizontal mit grosser Geschwindigkeit um ihre Axe dreht und auf welche man den Demantbord mit etwas Olivenöl bringt. Die geschätzteste Form der geschliffenen Demante ist die Brillantform. Der **Brillant** hat auf einer Seite eine breite Fläche, Tafel genannt, welche von dreieckigen und rhombischen Flächen, der Spitze, umgeben ist; auf der andern Seite zeigt er eine Pyramide, welche zwei Drittheile der Höhe des Steines misst, und in eine kleine Fläche endigt, die ein Fünftel von der Grösse der Tafel hat und *culasse* heisst. Der Brillant wird stets *à jour* gefasst (auf beiden Seiten frei) und zwar so, dass der pyramidale Theil des Steins sich in der Fassung befindet. Die **Rosetten**, zu denen man dünne Steine nimmt, haben im Allgemeinen die Gestalt einer Pyramide (**Walchner**, Mineralogie).

Das Gewicht, nach welchem der Demant als Edelstein verkauft wird, ist das Karat, von denen 72 gleich sind einem preussischen Lothe (1 Karat $= 3^1/_3$ Gran $= 0{,}203$ Grm.). Der Preis der rohen und geschliffenen Demanten steigt in einem weit grösseren Verhältnisse, als in welchem ihr Gewicht zunimmt. Man multiplicirt im Allgemeinen das Quadrat ihres Gewichts mit dem Preise eines Karats. Kostet ein Karat z. B. 20 Gulden, so hat ein Demant, welcher 3 Karat wiegt, nur $3^2 \times 20$ also 9×20 Gulden Werth. Kostet ein Brillant von einem Karate 100 Gulden, so ist der Preis eines Brillants von 5 Karat : 2500 Gulden. Noch grössere Steine werden indessen noch weit theurer bezahlt, als nach dem angegebenen Verhältnisse. Wegen der Grösse berühmte Demanten sind: der Raja von Matun auf Borneo, welcher mehr als 300

Karat wiegt; der des russischen Kaisers von 193 Karat, der des österreichischen Kaisers von 139 Karat; der der Krone von Frankreich, Regent genannt, welcher 136 Karat wiegt und durch vollkommene Klarheit und schöne Form ausgezeichnet ist. Alle diese Demanten stammen aus Indien (Walchner a. a. O.). Am bekanntesten von allen grossen Demanten ist der Koh-i-noor (Lichtberg) geworden, welcher auf der grossen Industrieausstellung in London im Jahre 1851 ausgestellt war. Er wog $186^{1}/_{16}$ Karat, wurde nach den Tafeln von Jeffreys auf 260,000 Pfund Sterling geschätzt, sollte aber wegen der schlechten Gestalt und des schlechten Schliffes nur etwa halb so viel werth sein. Er ist jetzt von Neuem geschliffen worden *).

Der Demant ist bei Ausschluss der Luft, oder in einer Atmosphäre, welche nicht chemisch auf ihn wirken kann, in der höchsten Temperatur unserer Ofenfeuer vollkommen unzerstörbar. Er kann in einem bedeckten Tiegel bis zum Weissglühen erhitzt werden, ohne dass er eine Veränderung erleidet. Wird er zwischen die Pole einer äusserst kräftigen galvanischen Batterie gebracht, welche in Kohlenspitzen enden, so glüht er mit einem Lichte, das die Augen nicht zu ertragen im Stande sind, er bläht sich auf, zertheilt sich und zeigt sich nach dem Erkalten in eine metallglänzende graue Masse umgewandelt, welche den Coaks aus fetten Steinkohlen gleicht. Dies Verhalten deutet an, dass eine hohe Temperatur dem Bestehen des Kohlenstoffs als Demant nicht günstig ist, dass die Bildung des Demants bei einer nicht sehr hohen Temperatur statt hatte (Jacquelain, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, Seite 256. Auch Gassiot: Pharm. Centralblatt, 1850, S. 893).

Wird der Demant an der Luft erhitzt, so fängt er, ohngefähr beim Schmelzpunkte des Silbers, an zu verbrennen; es zeigt sich Kohle auf seiner Oberfläche und er verwandelt sich gänzlich in Kohlensäuregas. Bringt man ihn glühend in Sauerstoffgas, so fährt er darin von selbst fort zu verbrennen. Man befestigt ihn zu diesem Versuche, mit etwas Gyps, auf einem Stücke eines Thonpfeifenrohrs, steckt dies auf einen unten umgebogenen Draht, erhitzt ihn vor dem Sauerstoffgasgebläse mit der Spirituslampe (S. 20) und bringt ihn möglichst schnell in eine Flasche mit Sauerstoffgas (Mitscherlich). Er verschwindet vollkommen und die entstandene Kohlensäure lässt sich durch Kalkwasser und Lackmustinctur nachweisen (Seite 28). Erhitzt man Demantpulver auf einem Platinbleche durch die Spirituslampe mit Hülfe des Löthrohrs, so verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung. Durch schmelzenden Salpeter wird der Demant ebenfalls leicht zerstört, die Salpetersäure des Salpeters oxydirt ihn zu Kohlensäure, welche an das Kali tritt. Auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure und chromsauren Kali wird der Demant, im feingepulverten Zustande, durch den

---

*) Modelle des Koh-i-noor, mit seinen Pendants, in Pierre de Stras, sind in London, bei Mrs. Hart and Sons, 53, 54, 55 Wych-street, Strand für 18 Sh. zu haben.

Demants, dass derselbe ein brennbarer Körper sei. Durch die Academie zu Florenz wurde im Jahre 1694 zuerst nachgewiesen, dass der Demant im Brennpunkte grosser Brennspiegel verschwindet. Gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts verbrannten Macquer und Lavoisier Demanten und der Letztere zeigte, dass bei der Verbrennung Kohlensäure gebildet werde (Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. 3, Seite 290). In neuester Zeit sind, behufs der Bestimmung des Aequivalents des Kohlenstoffs, in dem Apparate, welcher zur Elementaranalyse organischer Körper dient, von Dumas, Stass, Erdmann und Marchand, nicht unbeträchtliche Mengen von Demanten zu Kohlensäure verbrannt worden (siehe unten).

Bei der Verbrennung des Demants bleibt eine Spur von Asche zurück (ohngefähr $1/_{20}$ Procent), welche aus einer röthlichen Substanz besteht, deren Theile bisweilen eine glänzende Oberfläche zeigen, so als ob sie bereits gebildet in den Rissen des verbrannten Demants eingeschlossen gewesen wären (Erdmann u. Marchand, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 23, S. 168). Petzholdt, welcher in dieser Asche Kieselsäure und Spuren von Eisen nachwies, fand mittelst des Mikroskopes, dass sie aus kleinen Schuppen, Blättern und Splittern bestand und dass nicht selten ein feines schwarzes oder dunkelbraunes Netzwerk zu erkennen war, welches sechsseitige, bisweilen mehrfach übereinander liegende Maschen zeigte, genau wie man es bei der mikroskopischen Untersuchung des Pflanzenparenchyms zu sehen gewohnt war (Journ. für prakt. Chem., Bd. 23, S. 477). Dies scheint für die schon früher ausgesprochene Ansicht zu reden, dass der Demant durch langsame Zersetzung von Pflanzenstoffen entstanden sei.

Nachdem der Demant als reiner krystallisirter Kohlenstoff erkannt worden war, wurden, wie nicht auffallen kann, zahlreiche Versuche angestellt, denselben künstlich zu erhalten. Aber alle diese Versuche haben ein negatives Resultat ergeben. Wir kennen kein Auflösungsmittel, welches den Kohlenstoff in der Demantmodification auflöst.

Der Demant ist ein Nichtleiter der Elektricität; er leitet auch die Wärme nicht gut. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 3,5 bis 3,55. Seine specifische Wärme ist nach de la Rive und Marcet: 0,1192, nach Regnault 0,14687.

Graphit. Dieses Mineral, welches unter den Namen Wasserblei oder Reissblei bekannter ist, findet sich in abgerundeten Massen in Gängen des Urgebirges und Uebergangsgebirges, besonders im Granit, Gneis und Urkalk. Diese Massen, welche sehr weich, abfärbend sind, bestehen aus äusserst zarten Plättchen und lassen sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlen. Bisweilen tritt der Graphit in grössern Platten auf, welche sechsseitige Tafeln sind. Borrowdale, Passau, Marbach, Yps sind bekannte Fundorte des Graphits.

Bei dem Ausschmelzen des Eisens aus den Erzen wird in den Hohöfen Graphit künstlich erzeugt. Kommt nämlich Kohle im Ueberschusse mit geschmolzenem Gusseisen zusammen, so löst sich dieselbe auf, indem ein kohlenstoffreiches Kohlenstoff-Eisen entsteht, welches beim Erkalten Kohlenstoff als Graphit in Gestalt breiter und schöner krystallinischer Plättchen ausscheidet (Hohofengraphit). Behandelt man graues Gusseisen mit Salzsäure oder mit einem Gemische aus Salzsäure und Salpetersäure, so bleibt ebenfalls Graphit in Gestalt von zarten Plättchen zurück, gemengt mit Kieselsäure, welche durch Kalilauge entfernt werden kann.

Der Graphit ist vollkommen undurchsichtig, lässt sich sanft anfühlen und besitzt Metallglanz. Weil bei dem Verbrennen desselben fast immer etwas Eisenoxyd zurückbleibt, so wurde er früher für ein kohlenstoffreiches Kohleneisen gehalten, bis Karsten nachwies, dass sich derselbe völlig eisenfrei darstellen lasse. In den Graphiten von einigen Fundorten, z. B. von Barreros in Brasilien, trifft man nur eine Spur von Eisen an und durch Kochen mit Salzsäure und Salpetersäure, Schmelzen mit Kalihydrat und Erhitzen in einem Strome Chlorgas lässt sich aus allen reineren Graphiten das Eisen vollständig und die Kieselsäure, welche ebenfalls fast nie fehlt, bis auf $^1/_3$ Procent entfernen, das als Asche beim Verbrennen desselben in Sauerstoffgas zurückbleibt (Dumas, Erdmann und Marchand). Den unreineren Sorten Graphit sind erdige Substanzen beigemengt.

Eben so wenig als der Demant zeigt der Graphit eine Neigung zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen; seine Entstehung im Eisenschmelzofen lässt schon seine grosse Feuerbeständigkeit erkennen; er verbrennt selbst in Sauerstoffgas weit schwieriger als der Demant.

Der Graphit ist ein guter Leiter der Elektricität und leitet die Wärme besser als der Demant. Das specifische Gewicht desselben schwankt zwischen 1,8 bis 2,27, er besitzt also ein geringeres specifisches Gewicht als der Demant. Die specifische Wärme desselben ist grösser als die des Demants, sie ist nämlich nach Regnault 0,201.

Die Verwendung des Graphits ist eine sehr manchfaltige. Er ist das Material zu den Bleistiften. Borrowdale in Cumberland ist der berühmte Fundort desjenigen Graphits, welcher allein hinreichend hart ist, um Bleistifte daraus schneiden zu können. Meistens werden die Bleistifte aus dem höchst zarten, durch Schlämmen erhaltenen Pulver des Graphits bereitet, indem man dasselbe mit einem Bindemittel z. B. mit geschlämmtem Thon vermischt und die Masse formt. Brockadon verfertigte compacte Massen von Graphit aus dem zarten Staube durch Pressen, Auspumpen der Luft und Schlagen mit einem Hammer, der einen Druck von einer Million Kilogrammen ausübte. Die Masse war so hart, dass sich dünne Platten und Bleistifte daraus sägen liessen. Poggendorff fand das specifische Gewicht 2,316, also grösser, als das des natürlichen Graphits (Pogg. Annalen, Ergänzungsband 2, S. 362).

Der Graphit dient ferner als rostschützender Anstrich für eiserne

oder mit Fett angerührt in Anwendung kommt. Aus einem Gemenge von Graphit und Thon werden die bekannten schwarzen Schmelztiegel angefertigt, welche nach den Orten, wo sie fabricirt werden, die Namen Passauer oder Ypser Schmelztiegel führen. In neuerer Zeit erleidet der Graphit eine ausgedehnte Benutzung in der Galvanoplastik, indem man mittelst desselben die Formen von Stearinsäure, Gyps oder Gutta-Percha, in welche das Metall niederschlagen werden soll, leitend für den galvanischen Strom macht. Der Graphit wird dann als höchst feiner Staub mittelst eines Pinsels aufgetragen und adhärirt dann hinreichend fest. Auch als Medicament ist der Graphit gebraucht worden. In den Apotheken wird daraus durch Zusammenreiben mit Quecksilber der *Aethiops Graphitae* bereitet. Es ist in neuerer Zeit ein aus Schwefelantimon nachgebildeter Graphit für den medicinischen Gebrauch vorgekommen; derselbe lässt sich durch sein Verhalten vor dem Löthrohre leicht von dem ächten Graphit unterscheiden.

Kohle. Drei Elemente, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff oder vier Elemente, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff — denen sich dann häufig geringe Mengen von Schwefel und Phosphor zugesellen — bilden die grosse Classe von chemischen Verbindungen, welche Pflanzen- und Thier-Stoffe genannt werden, weil sie die Hauptmasse der Pflanzen und Thiere ausmachen. Es gehören dazu, unter Andern: die Holzfaser, das Stärkemehl, das Gummi, der Zucker, die Harze, die Fette, die eiweissartigen Körper (Eiweiss, Kleber, Fleischsubstanz, die Bestandtheile des Blutes), die leimgebenden Stoffe (Knorpel, Hautsubstanz), die Hornsubstanz. Die ersteren sechs, nämlich Holzfaser, Stärkemehl, Gummi, Zucker, Harze, Fette bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die übrigen enthalten ausserdem Stickstoff und geringe Mengen von Schwefel und Phosphor.

Die Pflanzen- und Thier-Stoffe machen einen Theil der sogenannten organischen Verbindungen aus; sie sind die in organisirten Wesen, in den Pflanzen und Thieren, vorkommenden organischen Verbindungen, während ein anderer Theil der organischen Verbindungen nur durch Umwandlung oder Zersetzung aus jenen dargestellt werden kann. In diese gehen dann häufig noch andere Elemente ein (siehe Einleitung S. XI).

Weil die organischen Verbindungen, besonders die Pflanzen- und Thier-Stoffe, von nur wenigen Elementen gebildet werden, so müssen sich die Aequivalente dieser Elemente in sehr verschiedenen Verhältnissen und in grosser Zahl zu denselben vereinigen. So enthält die Holzfaser z. B. 12 Aeq. Kohlenstoff, 10 Aeq. Wasserstoff und 10 Aeq. Sauerstoff.

Alle organischen Körper verbrennen, wenn sie unter Luftzutritt einer hinreichend hohen Temperatur ausgesetzt werden. Die Natur der Elemente, aus denen sie bestehen, erklärt dies. Der Kohlenstoff und der Wasserstoff sind zwei höchst brennbare Elemente und sind fast immer über-

wiegend gegen den Sauerstoff vorhanden. Da der Kohlenstoff bei der Verbrennung gasförmige Kohlensäure, der Wasserstoff dampfförmiges Wasser giebt und der Stickstoff, wenn er in den Körpern vorhanden, als Gas in Freiheit gesetzt wird, so bleibt bei der Verbrennung der organischen Körper nichts zurück; sie werden, wie man sagt, vom Feuer vollständig verzehrt (Oel in den Lampen, Wachs in den Kerzen). Zeigt sich bei der Verbrennung ein Rückstand (Asche genannt), so rührt dieser von vorkommenden unorganischen Körpern her (Holz, Knochen).

Aber auch beim Erhitzen unter Ausschluss der Luft werden alle organischen Körper zersetzt, wenn sie sich nicht, wegen Verflüchtigung, der Einwirkung der Hitze entziehen. Erhitzt man dieselben z. B. in einer Retorte mässig stark, so treten die Aequivalente der Elemente derselben zu einfacheren Verbindungen zusammen, welche gewöhnlich noch den Charakter organischer Verbindungen haben und welche, wenn sie flüchtig, in der Gestalt von sogenannten Brenzproducten (Säuren, Theer, brenzlichen Oelen) entweichen und in der Vorlage sich ansammeln. In höherer Temperatur werden aber auch diese zersetzt, es entstehen noch einfachere Verbindungen. Der Sauerstoff entweicht theils in Verbindung mit Wasserstoff als Wasser, theils in Verbindung mit einem Theile Kohlenstoff als Kohlensäure und Kohlenoxyd (es erfolgt also gleichsam eine Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Körper durch den Sauerstoff, welchen sie selbst enthalten); ein Theil des Wasserstoffs vereinigt sich mit Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen, welche in noch höherer Temperatur noch weiter in Kohle und Wasserstoffgas zerfallen, oder in denen, bei sparsamem Luftzutritt, der Wasserstoff allein verbrennt und der Kohlenstoff als Russ abgeschieden wird (siehe unten: Russ). Reichen, wie es mit seltnen Ausnahmen der Fall, der vorhandene Sauerstoff und Wasserstoff nicht hin, um mit allem vorhandenen Kohlenstoff gasförmige oder dampfförmige, also flüchtige Verbindungen zu bilden, so bleibt der Rest des Kohlenstoffs als Kohle zurück. Enthält die organische Substanz Stickstoff, so vereinigt sich derselbe zum Theil mit Wasserstoff zu Ammoniak, zum Theil bleibt er mit Kohlenstoff verbunden zurück.

Bewerkstelligt man die Zersetzung der organischen Körper durch Erhitzen, unter Ausschluss der Luft, z. B. in bedeckten Tiegeln, um die dabei zurückbleibende Kohle zu gewinnen und zu benutzen, oder erhitzt man die organischen Körper bei mangelhaftem Luftzutritt, wobei vorzugsweise die flüchtigen Zersetzungsproducte verbrennen, die Kohle unverbrannt zurückbleibt, so nennt man den Process Verkohlung. Wird aber die Zersetzung in Apparaten ausgeführt, welche zugleich das Auffangen der flüchtigen Zersetzungsproducte gestatten, z. B. in Retorten, so heisst der Process: trockne Destillation.

In Folge der Unschmelzbarkeit ist das Aeussere der Kohle, welche bei der Verkohlung oder der trocknen Destillation erhalten wird, sehr verschieden; es ist abhängig von der Natur der organischen Substanzen, aus welcher sie herstammt und von zufälligen Umständen bei ihrer Ge-

wärmung. Körper, welche bei der Verkohlung nicht schmelzen, z. B. Holz, hinterlassen eine höchst poröse matte Kohle, in welcher sich die Structur dieser Körper vollkommen erhalten findet; Körper, welche beim Erhitzen schmelzen (Zucker, Stärkemehl, Eiweiss, Leim), liefern eine aufgeblähte blasige, weit weniger poröse, glänzende Kohle.

Mit dieser Verschiedenheit im Aeussern, welche die aus den verschiedenen organischen Substanzen erhaltene Kohle zeigt, ist meistens auch Verschiedenheit in anderer Hinsicht gepaart. So zeigen sich im Allgemeinen die leichten, matten, porösen Kohlen, weil sie schlechte Wärmeleiter sind, sehr leicht entzündlich, während die schweren, dichten glänzenden Kohlen, weil sie die Wärme gut leiten, schwieriger entzündet werden können. So besitzen poröse, matte Kohlen im hohen Grade die Fähigkeit, Gase und Dämpfe zu absorbiren, während den glänzenden Kohlen diese Fähigkeit ganz, oder so gut wie ganz abgeht. So können manche Kohlen aufgelöste Stoffe, z. B. Farbestoffe aus Auflösungen wegnehmen, während bei anderen Kohlen fast keine Spur von dieser Eigenschaft wahrzunehmen ist (siehe unten).

Mehrere Kohlenarten sind in technischer Beziehung von grosser Wichtigkeit und haben besondere Namen erhalten. Nach der Abstammung, dem Aeusseren und dem Verhalten, lassen sich etwa die folgenden Arten von Kohle unterscheiden: die Coaks (Kohks), die Gaskohle, die stickstofffreie Glanzkohle (Kohle von schmelzenden stickstofffreien organischen Körpern), der Russ (Russkohle), die Holzkohle, die Stickstoffkohle (Kohle aus stickstoffhaltigen organischen Körpern), wozu auch die Knochenkohle oder das Beinschwarz, das Gemenge dieser Kohle mit Knochenerde zu rechnen ist.

Die Coaks (Kohks). Diesen Namen führt die Kohle, welche beim Verkohlen der backenden und sinternden Steinkohlen zurückbleibt, und welche man daher auch als Nebenproduct erhält bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, wie sie behufs der Gewinnung von Leuchtgas ausgeführt wird. Die Coaks sind eine blasige metallglänzende dichte Kohle, welche in grösseren Stücken, wegen der blasigen, zelligen Beschaffenheit, wenig Festigkeit besitzt, deren solide Masse aber — die Masse, welche gleichsam die Wände der Zellen bildet — so hart ist, dass man damit Glas schneiden kann.

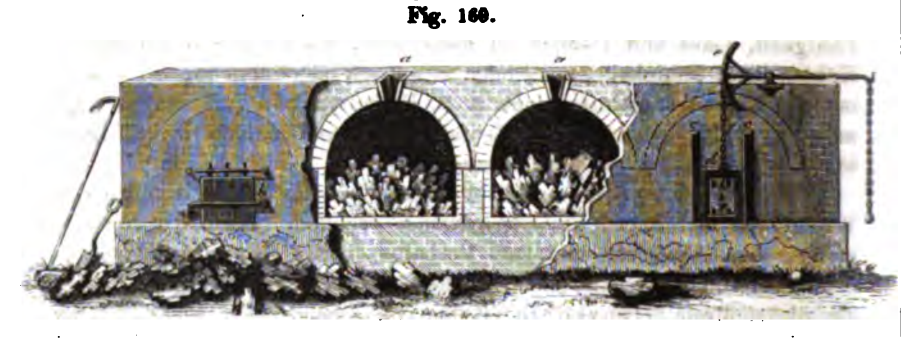
Die Coaks leiten, ohngeachtet ihres porösen Zustandes, die Wärme sehr gut und natürlich um so besser, je dichter sie sind. Sie lassen sich, wegen des guten Wärmeleitungsvermögens, schwierig entzünden und brennen, angezündet, ohne starken Luftzug oder ein Gebläse nicht fort, sind aber wegen ihrer Dichtigkeit, in Folge der ein beträchtliches Gewicht Brennstoff in den Feuerraum gebracht werden kann, zur Erzeugung einer sehr hohen Temperatur vorzugsweise geeignet und besitzen deshalb und weil sie ohne Rauch verbrennen, als Brennmaterial einen hohen Werth. Sie sind bekanntlich der Brennstoff für die Locomotiven. Sie hinterlassen nach dem Verbrennen eine verschiedene Menge schlackenartige Asche,

je nach der Beschaffenheit der Steinkohlen aus denen sie gewonnen, meistens zwei bis drei Procent.

Die Coaks leiten die Elektricität und stellen sich dadurch neben den Graphit. Man benutzt sie bekanntlich in der Bunsen'schen Batterie als sogenannte Kohlencylinder, zur Erregung des galvanischen Stroms. Auch die specifische Wärme ist gleich der des Graphits. Man zählt deshalb die Coaks zu βC.

Die Verkohlung oder Vercoakung der Steinkohlen besteht im Wesentlichen aus einem Erhitzen der Steinkohlen bei beschränktem und geregeltem Luftzutritt. Man bringt die Steinkohlen als mässig hohe Schicht auf die Sohle der stark erhitzten, glühenden Coaksöfen Fig. 169; sie erweichen,

Fig. 169.



geben brennbare Gase und Dämpfe aus, welche durch den geregelten Luftzutritt verbrennen, — so den Ofen hinreichend heiss erhaltend, — und welche den Zutritt der Luft zu den zurückbleibenden teigigen, aufgeblähten Coaks und dadurch deren Verbrennung verhindern. Sobald die Entwicklung dieser brennbaren Dämpfe aufhört, werden die Coaks aus den Ofen gezogen und mit Wasser gelöscht, oder lässt man sie in dem vermauerten Ofen erkalten, um sie kalt zu ziehen. Auch in sogenannten offenen Oefen, oder in Haufen, unter einer Decke von Kohlenklein (Kohlengruss), wird die Vercoakung bewerkstelligt. Wenn die Steinkohlen Schwefelkies enthalten, was gewöhnlich der Fall, so entweicht ein Theil des Schwefels bei dem Vercoaken derselben, deshalb nennt man das Vercoaken auch wohl das Abschwefeln der Steinkohlen (siehe über die Gewinnung des Coaks: Knapp's chemische Technologie).

Die Gaskohle ist das Product der Zersetzung des Steinkohlengases, überhaupt der Kohlenwasserstoffgase, durch sehr hohe Temperatur. Sie erzeugt sich in Gasretorten und in glühenden Röhren, durch welche man Kohlenwasserstoffgas leitet. Sie überzieht nicht selten die Gasretorten in beträchtlicher Dicke und füllt in denselben entstandene Risse aus. Sie besitzt Metallglanz, gleicht im Allgemeinen dem Graphit, ist aber zu hart, um auf Papier einen Strich zu geben.

Marchand und Meyn haben diese Kohle näher untersucht (Journal für praktische Chemie, Bd. 26, S. 482). Die dicht an der Retorte an-

sitzende Schicht dieser Kohle gab am Stahle Funken, zeigte das specif. Gewicht 2,356 und die specifische Wärme 0,2036, also fast genau das grösste specifische Gewicht des Graphits und die specifische Wärme des Graphits. Sie enthielt keine Spur Wasserstoff und es blieben nur $^{3}/_{10}$ Procent Eisenoxyd, entsprechend $^{2}/_{10}$ Procent Eisen, beim Verbrennen derselben zurück. Die von der Retortenwand entferntere Schicht der Kohle hatte ein geringeres specifisches Gewicht, bis 1,728 herab, enthielt ohngefähr $^{1}/_{2}$ Proc. Wasserstoff und hinterliess 2 Procent Asche, aus Eisenoxyd und Kieselsäure bestehend, von denen jenes muthmasslich bei dem Verbrennen aus dem Eisen eines Eisencarburets gebildet wird.

Von ähnlicher Beschaffenheit mit der Gaskohle ist die Kohle, welche sich an den Stellen der glühenden Retorten absetzt, auf welche Theer tropft. Dieselbe bildet warzenförmige Massen, in deren Innern sich concentrische Schichten zeigen. Auch die glänzende Kohle, welche auf gleiche Weise bei der Verkohlung des Holzes in Cylindern, wie sie für die Bereitung von Schiesspulver ausgeführt wird, entsteht, gehört hierher. Berzelius zählt die Gaskohle zu βC.

Die Glanzkohle, welche bei der Verkohlung von schmelzenden stickstofffreien organischen Substanzen, so z. B. bei der Verkohlung von Stärkemehl und Zucker, in bedeckten Tiegeln, erhalten wird, ist sehr blasig und besitzt eine sehr verschiedene Dichtigkeit und Härte, je nach der Temperatur, welche sie zu ertragen hatte. Je höher diese war, desto dichter und härter zeigt sie sich. Erdmann und Marchand fanden in weissgeglühter Zuckerkohle noch $^{6}/_{10}$ Procent Wasserstoff und 8 Procent Sauerstoff, und selbst, nachdem diese Kohle noch 8 Stunden lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt worden war, enthielt dieselbe noch $^{2}/_{10}$ Procent Wasserstoff und $^{1}/_{2}$ Procent Sauerstoff.

Der Russ (Kienruss, Lampenruss). Wenn man gasförmigen oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff entzieht, so scheidet sich der Kohlenstoff derselben in zarten Flocken, als Russ aus. Lässt man z. B. in einen, auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehenden, zu zwei Drittheilen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, schnell schweres Kohlenwasserstoffgas treten, bis der Cylinder gefüllt ist, nimmt man dann den Cylinder, mit einer Glasplatte bedeckt, rasch aus der pneumatischen Wanne heraus und nähert man, nachdem er aufrecht gestellt worden, seiner Oeffnung sogleich eine Flamme, so leitet diese die chemische Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoffe des Kohlenwasserstoffs ein und der Kohlenstoff wird als starke Russwolke frei (siehe schweres Kohlenwasserstoffgas).

Auf ganze ähnliche Weise wird der Kohlenstoff als Russ abgeschieden, wenn man zu angezündeten Kohlenwasserstoffen nur so viel Sauerstoff (Luft) treten lässt, dass der Wasserstoff allein, nicht auch der Kohlenstoff verbrennt, oder wenn man eine Kohlenwasserstoffflamme so stark abkühlt, dass nur der Wasserstoff, nicht auch der Kohlenstoff des Kohlenwasserstoffs verbrennen kann. Dies ist der Weg, welcher zur Gewin-

nung von Russ eingeschlagen wird. Der Wasserstoff ist nämlich brennbarer als der Kohlenstoff, er verbrennt deshalb vor dem Kohlenstoffe, wenn unzureichender Luftzutritt stattfindet, und er bedarf um zu verbrennen einer niedrigeren Temperatur als der Kohlenstoff. Deshalb russt eine Lampe, wenn man den Zutritt der Luft zu der Flamme mässigt, — deshalb überzieht sich ein Porzellanteller, den man über eine Kerzenflamme oder Lampenflamme hält mit Russ (er wirkt abkühlend und den Zug mässigend) — deshalb verbrennen Körper, welche beim Erhitzen sehr kohlenreiche oder dichte Kohlenwasserstoffgase ausgeben, z. B. Terpentinöl, Naphtalin, Benzin, in offener Luft mit stark russender Flamme, wenn man sie in einem Platinlöffel erhitzt und sich entzünden lässt.

Der Kienruss des Handels, das wichtigste Material zu Druckerschwärze, wird durch Verbrennen von Theer, Harz oder harzreichem Holze (Kienholz), seltner von Oel erhalten. Man verbrennt die erstgenannten Substanzen in dem Eingange eines gemauerten Kanals, indem man durch die Zugthür nur so viel Luft eintreten lässt, dass die Verbrennung mit dunkelrother, stark russender Flamme vor sich geht. Der Kanal steht mit einer gemauerten Kammer in Verbindung, welche mit einer trichterförmigen Kappe von Zeug bedeckt ist. In diese Kammer wird der lockere leichtere Russ durch den Luftstrom geführt, während sich der dichtere Russ (Glanzruss) und die brenzlichen Zersetzungsproducte in dem Kanale selbst ansetzen. Anstatt in eine Kammer leitet man den mit Russ beladenen Luftstrom auch wohl durch eine Reihe von Säcken, in denen sich der Russ anhängt. Der so gewonnene Russ enthält stets brenzliches Oel, von welchem er durch Ausglühen befreit werden muss, wenn er zu Druckerschwärze, zu schwarzen Oelfarben u. s. w. benutzt werden soll. Ein äusserst zarter Russ wird erhalten, wenn man Blechdeckel dicht über die Flamme oder vielmehr in die Flamme von gewöhnlichen Oellampen aufhängt, oder wenn man über einer Reihe von solchen Lampen eine eiserne Walze sich drehen lässt. Dieser zarte Russ dient zur Bereitung der Tusche, indem man denselben, nach dem Anglühen, mit einem Bindemittel (Leim) anrührt und aus der Masse Täfelchen formt. Die ächte chinesische Tusche soll aus dem Russe von brennendem Kampher bereitet werden.

Lässt man Dämpfe von Alkohol oder flüchtigen Oelen durch ein rothglühendes Porzellanrohr gehen, so setzt sich in demselben ebenfalls Kohlenstoff in der Form von Russ ab.

Die Holzkohle wird durch Verkohlung der verschiedenen Holzarten gewonnen. Bei der Verkohlung im Kleinen, im Tiegel, pflegt man wohl die Holzstücken mit Sand oder mit Kohlenpulver zu umschütten, um die Luft besser abzuschliessen. Will man die flüchtigen Zersetzungsproducte, welche bei der Verkohlung auftreten, ganz oder theilweis sammeln oder benutzen, so wird das Holz in Retorten oder Röhren der trocknen Destillation unterworfen. Auch in Röhren, durch welche man überhitz-

lassen, kann man das Holz verkohlen.

Die eigentliche Holzsubstanz, die Pflanzenfaser, das Holz abgesehen von den Saftbestandtheilen, hat bei allen Holzarten dieselbe Zusammensetzung; sie besteht aus 52,65 Kohlenstoff, 5,25 Wasserstoff, 42,10 Sauerstoff. Sie enthält, wie man sieht, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, in welchem die beiden Elemente Wasser bilden (1 : 8). Das harzfreie Holz mit den Saftbestandtheilen ist etwas reicher an Wasserstoff und ärmer an Kohlenstoff, es enthält, völlig ausgetrocknet, in 100, annähernd: 50 Kohlenstoff (nach Violette bei 150° C. getrocknet 47,5). Das gewöhnliche lufttrockne Holz, wie es als Brennmaterial Anwendung erleidet, enthält ohngefähr 20 Procent hygroscopisches Wasser, sein Kohlenstoffgehalt beträgt daher etwa 40 Procent.

Das Holz verliert das hygroscopische Wasser vollständig, wenn es bei 150° C. erhitzt wird; eine weitere Zersetzung findet bei dieser Temperatur nicht Statt. Ueber diese Temperatur hinaus erhitzt wird es aber zersetzt; bei 280° ist es in eine rothbraune, zerreibliche Masse, die sogenannte Rothkohle verwandelt, bei 350° C. in poröse, leichte schwarze Kohle. Diese schwarze Kohle ist indess keineswegs reiner Kohlenstoff, sondern sie enthält noch bedeutende Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff. Ueber 350° C. erhitzt, giebt diese Kohle noch gasförmige Zersetzungsproducte aus und wird, in dem Maasse als die Temperatur steigt, immer ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff und dabei härter und dichter; es gelingt aber nicht, bei den höchsten Temperaturen des Gebläseofens, selbst bei der Schmelzhitze des Platins, wobei die Kohle metallhart und klingend wird, allen Wasserstoff und Sauerstoff zu entfernen (siehe die schöne Arbeit von Violette: über die Holzkohlen. Journal für praktische Chemie, Bd. 54, S. 313 u. f.)*).

Die folgende Tabelle von Violette zeigt die Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Faulbaumholzkohle, zugleich mit der Ausbeute welche erhalten wird.

*) Es ist zu bedauern, dass diese treffliche Arbeit dadurch in mancher Beziehung etwas unklar ist, weil in derselben von dem bei dem Kohlenstoff zurückbleibenden Wasserstoff und Sauerstoff stets als von zurückgehaltenem Gas geredet wird.

Temperatur.	Ausbeute in Procenten vom Gewichte des bei 150° getrockneten Holzes.	In 100 Theilen.				
		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	
280	36,2	71,6	4,7	22,1	0,57	
350	29,7	76,6	4,1	18,4	0,6	
432 a)	18,9	81,6	1,9	15,2	1,2	a) Schmelzhitze des Antimons,
1032	18,7	81,9	2,3	14,1	1,6	„ „ Silbers,
1160	18,4	83,3	1,7	13,8	1,2	„ „ Kupfers,
1250	17,9	88,1	1,4	9,2	1,2	„ „ Goldes,
1300	17,5	90,8	1,6	6,5	1,1	„ „ Stahles,
1500	17,3	94,5	0,7	3,8	0,7	„ „ Eisens,
über 1500	15,0	96,5	0,6	0,9	1,9.	„ „ Platins.

Das zur Verkohlung angewandte Holz ergab bei 150° C. getrocknet, in 100:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Asche
47,5	6,1	46,3	0,08

Die Ausbeute an Kohle vermindert sich, wie die Tabelle zeigt, mit der Erhöhung der Verkohlungstemperatur, sie ist aber für ein und dieselbe Temperatur nicht constant, sondern verschieden nach der Art und Weise wie die Verkohlung bewerkstelligt wird. So fand Karsten, dass 100 Holz 25 Kohle geben, wenn das Holz vor der Verkohlung sehr stark ausgetrocknet, gedörrt worden ist, während nur 14 Kohle erhalten werden, wenn die Verkohlung ohne vorhergehendes Trocknen ausgeführt wird. Diese Verschiedenheit der Ausbeute ist darin begründet, dass der Wasserdampf durch glühende Kohle zersetzt wird, indem Kohlenoxydgas sich bildet und Wasserstoffgas frei wird, dass der Wasserdampf also gleichsam einen beträchtlichen Antheil des Kohlenstoffs wegführt. Aus gleichem Grunde wird auch bei raschem Erhitzen, wo das an der Wand des Tiegels oder der Retorte liegende Holz schon verkohlt ist und glüht, während das im Innern liegende Holz noch Wasserdampf ausgiebt, der Ertrag an Kohle vermindert. Violette erhielt bei einer langsamen Verkohlung 18,8 Proc., bei einer raschen Verkohlung nur 9 Proc. Kohle.

Die Beschaffenheit der Kohle hängt von der Beschaffenheit des Holzes und, bei ein und demselben Holze, von der Temperatur ab, bei welcher die Verkohlung vorgenommen wird. Aus harzfreiem und nicht saftreichem Holze, z. B. aus Lindenholz, Buchsbaumholz, erhält man bei der gewöhnlichen Verkohlungstemperatur eine glanzlose, höchst poröse Kohle, welche die Structur des Holzes vollkommen erkennen lässt, da die Holzfaser (Pflanzenfaser) ohne zu schmelzen zersetzt wird. Harzhaltiges und saftreiches Holz liefert eine Kohle, welche die Gestalt des Holzes eben-

die Temperatur, desto härter und dichter ist die Kohle.

Die bei nicht sehr hoher Temperatur gewonnene poröse Holzkohle leitet die Wärme sehr schlecht, lässt sich deshalb leicht entzünden, und ist auch ein sehr wenig guter Leiter für die Elektricität. Die specifische Wärme ist nach Regnault 0,2415, nach De la Rive und Marcet 0,2964. Die einer sehr hohen Temperatur ausgesetzte Holzkohle gleicht den Coaks und der Gaskohle, sie leitet die Wärme gut, ist deshalb schwer entzündlich, leitet auch die Elektricität gut und hat eine geringere specifische Wärme. Es scheint also, das der Kohlenstoff der Holzkohle durch eine sehr hohe Temperatur, aus der γModification (γC) in die βModification (βC) übergeht (siehe später).

Die Leichtzerreiblichkeit der porösen Holzkohle gründet sich auf die zellige Structur und die Zerbrechlichkeit der Substanz der dünnen Zellenwände, aber diese Substanz besitzt eine bedeutende Härte, so dass das Kohlenpulver ein treffliches Polirmittel für Metalle abgeben kann. Die Knoten des Holzes geben bisweilen eine besonders harte Kohle, die sich vorzüglich zum Poliren eignet, vielleicht wegen eines beträchtlichen Gehalts an Kieselsäure.

Die Holzkohle besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, Gase zu absorbiren, und sie besitzt diese Eigenschaft in um so höheren Grade, je poröser sie ist. Besonders ausgezeichnet in dieser Beziehung ist die Buchsbaumkohle. Sie absorbirt an Ammoniakgas ihr 90faches, an Schwefelwasserstoffgas ihr 55faches, an Kohlensäuregas ihr 35faches Volumen. Eichenkohle absorbirte, nach Lassaigne, das 37fache, Birkenkohle das 23fache, Torfkohle nur das 15fache Vol. Ammoniakgas. Sie absorbirt ferner mit grosser Begierde den Wasserdampf der atmosphärischen Luft und andere Dämpfe, z. B. Riechstoffe. Daher vermehrt sich das Gewicht der eben dargestellten Kohle bedeutend beim Liegen an der Luft und deshalb benimmt frisch geglühte Holzkohle, wenn man sie in unangenehm riechende Kleidungsstücke wickelt oder in unangenehm riechende Zimmer stellt, diesen den Geruch. Tabacksgeruch z. B. wird davon sehr schnell absorbirt. Die Absorption der Gase und Dämpfe durch die Kohle ist von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet, welche sich selbst bis zur Entzündung steigern kann, wie man an der, sogleich nach der Darstellung, für die Fabrikation von Schiesspulver höchst fein pulverisirten Kohle beobachtet hat.

Die Holzkohle hat auch die Eigenschaft, die Fäulniss organischer Körper, welche sich mit ihr in Berührung befinden, beträchtlich zu verzögern. Wasser hält sich unverdorben und Wein verbessert sich selbst, wenn sie in Fässern aufbewahrt werden, die inwendig verkohlt sind.

Vorzüglich bemerkenswerth ist die Eigenschaft der Holzkohle, sehr verschiedene Substanzen aus Auflösungen aufzunehmen. Am leichtesten

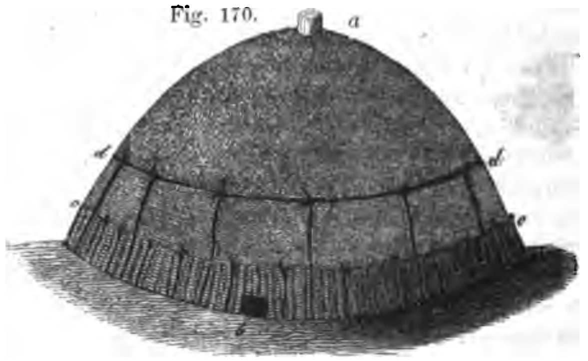
erkennt man diese Eigenschaft an Auflösungen von Farbestoffen, welche durch die Kohle entfärbt werden oder an den Auflösungen von riechenden Stoffen, welche geruchlos werden. Branntwein, durch grob gepulverte Holzkohle filtrirt, wird z. B. von Fuselöl befreit. Für alle diese Anwendungen muss die Holzkohle frisch geglüht sein, weil sie, wie schon erwähnt, begierig Dämpfe und Gase aus der Luft anzieht, wodurch sie der Fähigkeit, andere Körper aufzunehmen, beraubt wird. Aus den Lösungen einiger Metallsalze scheidet die Kohle die Metalle ab. Es wird unten von diesen Eigenschaften, welche sie mit anderen Kohlenarten theilt, weiter die Rede sein.

Wie alle Kohlenarten ist auch die Holzkohle durch ihre Unzerstörbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur ausgezeichnet. Sie kann Jahrhunderte im Erdboden verweilen ohne Veränderungen zu erleiden. Pfähle, welche in die Erde kommen sollen, verkohlt man an der Oberfläche, um sie haltbar zu machen. In höherer Temperatur bleibt sie bei Ausschluss der Luft ebenfalls unverändert, und verflüchtigt sich nicht, wie schon ihre Gewinnung zeigt, aber bei Zutritt der Luft verbrennt sie zu Kohlensäure und zwar um so leichter, je weniger dicht sie ist.

Die Holzkohle ist bekanntlich ein äusserst werthvolles Brennmaterial. Die Verkohlung des Holzes hat den Zweck die Menge des Brennstoffs im Volumen zu erhöhen. Die Kohle enthält nämlich im gleichen Volumen weit mehr brennbare, also wärmegebende Substanz, als das Holz, man ist also im Stande durch die Kohle eine weit beträchtlichere Masse von Brennstoff in einen Feuerraum zu bringen, sie eignet sich deshalb zur Erzeugung eines sehr intensiven Hitzgrades, wo ein solcher nicht durch die Flamme eines Holzfeuers hervorgebracht werden kann.

Am gewöhnlichsten wird das Holz in Meilern verkohlt. Ein Meiler ist ein aus sorgfältig gestellten und gelegten Holzscheiten aufgebauter Kegel, der eine poröse Decke aus Erde und Kohlenklein erhält. Fig. 170 zeigt das Aeussere, Fig. 171 den Durchschnitt desselben. Durch den beim Aufbau des Meilers ausgesparten perpendicularen Kanal (Quandelschacht) wird derselbe im Innern und zunächst unten in Brand gesetzt und dann wird die Verbrennung so geleitet, dass dieselbe geregelt von Innen nach Aussen zu vorschreitet. Man sieht an der Feuerung eines gewöhnlichen Stubenofens, dass das Holz, wenn es angezündet wird, nicht durch seine ganze Masse hindurch gleichförmig

Fig. 170.



verbrennt, sondern dass die, durch die Verbrennung des einen Theils entstehende Hitze, aus dem Innern der Holzscheite brennbare Gase und Dämpfe austreibt, welche die Flamme bilden, und welche, indem sie den Sauerstoff der Luft für sich zur Verbrennung in Anspruch nehmen, die zurückbleibende Kohle vor der Verbrennung schützen. Erst wenn die Flamme erloschen ist, verbrennt die Kohle. Aehnlich ist der Vorgang im Meiler, in welchem die glühende Kohle im Innern noch dadurch geschützt wird, dass sie stets mit einer äusseren glühenden Hülle umgeben ist. Der Zug des Feuers lässt sich in dem Meiler sehr einfach durch Oeffnungen (Räume) reguliren, die man in der Decke desselben anbringt und da die Decke beweglich ist, also nachsinken kann, so sinkt der Meiler in dem Maasse, als sich das Volumen des Holzes durch die Verkohlung vermindert, zusammen und es entstehen keine grossen lufthaltigen Räume. Sobald die Verkohlung beendet, was daran zu erkennen, dass sich nicht mehr brennbare Dämpfe entwickeln, zieht man die glühenden Kohlen und löscht sie mit Wasser.

Fig. 171.



Aehnlich der Verkohlung in Meilern ist, im Principe, die Verkohlung des Holzes in gemauerten Räumen, in sogenannten Meileröfen, in die man durch Oeffnungen Luft geregelt eintreten lassen kann. Auch hier wird der Zutritt der Luft so regulirt, dass vorzugsweise nur die brennbaren Gase und Dämpfe verbrennen, die Kohle möglichst unverbrannt bleibt.

In Pulverfabriken wird die schwarze Kohle aus den dünnen Aesten des Faulbaumholzes gewöhnlich auf die Weise bereitet, dass man die Holzstücken in gusseisernen Kesseln verbrennt, welche in die Erde gegraben sind. Das fortwährend nachgeworfene frische Holz schützt, durch die Flamme welche es giebt, die darunter liegende Kohle. Sind die Kessel mit Kohle gefüllt, so bedeckt man sie mit gusseisernen Deckeln, in denen sich einige kleine Oeffnungen befinden, durch welche die noch auftretenden flüchtigen Producte entweichen können.

Auch bei Ausschluss der Luft, durch Erhitzen in eisernen, liegenden Cylindern oder stehenden Cylindern, also durch eine eigentliche trockne Destillation, kann natürlich das Holz verkohlt werden. Dies geschieht besonders, wenn Kohle bei niederer Temperatur für gewisse Sorten Schiesspulver dargestellt werden soll, oder wenn man die auftretenden flüchtigen Zersetzungsproducte, namentlich den Holzessig, auffangen will.

Neuerlichst benutzt man auch den überhitzten Wasserdampf zur Darstellung von Kohle für Schiesspulver (siehe oben).

Die Erfahrung hat gezeigt, dass man bei der Verkohlung des Holzes in Oefen eine weniger dichte Kohle erhält, als bei der Verkohlung in Meilern, bei jener nämlich von 100 Vol. Holz etwas mehr als 86 Vol. Kohle, bei dieser etwas mehr als 60 Vol. Kohle, aber die Gewichtsmenge der Kohle ist bei der Meilerverkohlung etwas grösser. Da es vortheilhaft ist, in einen Feuerraum möglichst viel Brennmaterial zu bringen, so wird die Meilerkohle als Brennmaterial stets den Vorzug haben und zwar besonders die Kohle aus hartem Holze, welche im Verhältnisse von 3 : 2 dichter ist, als die Kohle aus weichem Holze.

Da die gewöhnliche schwarze Holzkohle nur bei Rothglühhitze dargestellt ist, so muss dieselbe, nach Früherem, noch eine bedeutende Menge von Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, noch weit davon entfernt sein, aus reinem Kohlenstoff zu bestehen. Violette fand in einer schwarzen Kesselkohle, aus einer Schiesspulverfabrik, 3 bis 4 Proc. Wasserstoff, 15 bis 22 Procent Sauerstoff und 74 bis 83 Proc.[1] Kohlenstoff. In gusseisernen Cylindern dargestellte Kohle enthielt 2,5 bis 4,3 Proc. Wasserstoff, 20 bis 26 Proc. Sauerstoff und 70,4 bis 75,6 Proc. Kohlenstoff. Die Kohle mit dem geringern Kohlenstoffgehalte war aber hier sogenannte Rothkohle (Violette a. a. O.).

Kohle aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen (Stickstoffkohle, Thierkohle) und Knochenkohle (Beinschwarz). Durch Verkohlen der stickstoffhaltigen organischen Substanzen, wie Eiweiss, Horn, Leim u. dergl., gewinnt man eine im Aeussern der Zuckerkohle ähnliche, nur weniger dunkelschwarze und weniger glänzende Kohle, welche sich indessen von dieser sehr dadurch unterscheidet, dass sie Stickstoff, wahrscheinlich als ein Stickstoffcarburet, enthält. Schmilzt man diese Kohle in gepulvertem Zustande mit kohlensaurem Kali, so wird ihr der Stickstoffgehalt entzogen, indem eine Verbindung von Kalium mit einem Kohlenstickstoff, nämlich mit Cyan (C_2N) entsteht, die durch Wasser ausgezogen werden kann. Die Stickstoffkohle oder die Substanzen, welche sie liefern, sind in der That die gewöhnlichste Quelle der Cyanverbindungen (siehe Cyan).

Knochenkohle, Beinschwarz, *Ebur ustum nigrum*, sind Namen, welche man den verkohlten Knochen giebt. Die Verkohlung der Knochen wird entweder in gusseisernen Töpfen, in stehenden eisernen Cylindern oder aber in liegenden eisernen Cylinder-Retorten ausgeführt, denen gleich wie sie zur Bereitung von Leuchtgas dienen. Bei der Benutzung von Retorten und Cylindern leitet man entweder die entweichenden höchst übelriechenden Dämpfe in die Feuerung, um sie als Brennmaterial zu benutzen oder man condensirt sie, um Salmiak daraus zu gewinnen (siehe Salmiak). Die Knochen enthalten in vollkommen trocknem Zustande nur ohngefähr ein Drittheil ihres Gewichts (33 Proc.) organische Substanz (Knochenknorpel), zwei Drittheile ihres Gewichts (66 Proc.) unorganische Substanz (Kno-

phorsaurer Magnesia (siehe Phosphor). Da die nicht durch künstliche Wärme getrockneten Knochen noch Feuchtigkeit enthalten, so gewinnt man daraus nur ohngefähr bis 60 Proc. Knochonkohle, in welcher die Stickstoffkohle (Knorpelkohle) mit fast dem Zehnfachen ihres Gewichts Knochenerde gemengt ist.

In Folge der äusserst grossen Zertheilung, worin sich die Stickstoffkohle durch die beigemengte Knochenerde in der Knochenkohle befindet, besitzt diese Kohle ein sehr bedeutendes Absorptionsvermögen für aufgelöste Stoffe, an welchem muthmasslich auch die Knochenerde selbst Theil hat, da sich die Eigenschaft, Stoffe z. B. Farbestoffe, aus Auflösungen wegzunehmen, keineswegs allein auf die Kohle beschränkt, sondern auch anderen Körpern im Zustande grosser Vertheilung und Porosität zukommt (Filhol, Pharm. Centralblatt, 1852, S. 211). Die Knochenkohle nimmt den Kalk aus dem Kalkwasser vollständig auf, entzieht dem Brunnenwasser die Erdsalze (Bosse), absorbirt Jod aus seiner Auflösung in Jodkalium, Metalloxyde aus den Lösungen ihrer Salze, Bitterstoffe, Alkaloide, Farbestoffe aus ihren Lösungen. Auf Alkalien und Salze mit alkalischen Basen wirkt sie nicht oder nur unbedeutend. Sie erleidet in gekörntem, grobzerstossenem Zustande eine ausgedehnte Anwendung in den Rübenzuckerfabriken, um den mit Kalk geläuterten Rübensaft von Kalk zu befreien und zu entfärben, indem man den Saft durch hohe, mit der Kohle gefüllte eiserne Cylinder gehen lässt. In den chemischen Fabriken und Laboratorien wird sie ebenfalls als Entfärbungsmittel benutzt und sie stellt im feingepulverten Zustande eine schwarze Farbesubstanz dar, welche vorzüglich zur Anfertigung von Schuhwichse dient.

Durch Behandeln der Knochenkohle mit salzsäurehaltigem Wasser kann man derselben die Knochenerde entziehen und die Kohle rein erhalten, welche dann, nach dem Glühen, und besonders wenn sie unter Zusatz von kohlensaurem Kali geglüht ist, ein bedeutenderes Absorptionsvermögen besitzt. Diese sogenannte gereinigte Knochenkohle erleidet Anwendung zur Entfärbung von sauren Flüssigkeiten, welche die Knochenerde auflösen würden. Eine eben so wirksame oder noch wirksamere Kohle wird erhalten, wenn man stickstoffhaltige organische Substanzen, wie Horn, Hufe, Lederabfälle, Eiweiss, Blut, mit kohlensaurem Kali gemengt verkohlt und die Kohle dann mit Wasser auslaugt. Liebig giebt zur Darstellung einer äusserst kräftig entfärbenden Blutkohle die folgende Vorschrift. Man verdampft 4 Thle. frisches Blut, mit 1 Thl. gereinigter Pottasche, in einem eisernen Kessel zur Trockne und glüht die trockne Masse in einem Tiegel so lange als noch Dämpfe entweichen. Die erkaltete Masse kocht man mit Wasser aus, wäscht den Rückstand sorgfältig aus, kocht ihn dann mit Salzsäure, entfernt die Säure durch Auslaugen mit Wasser, trocknet und glüht die Kohle. Die Behand-

lung der Kohle mit Salzsäure ist unerlässlich zur Entfernung des Eisenoxyds (das Blut enthält Eisen), aber dieser Behandlung muss die Behandlung mit Wasser vorangehen, weil sonst Berlinerblau in die Kohle kommt. Wie sich aus Früherem ergiebt (Seite 656), wird die unter Zusatz von kohlensaurem Kali dargestellte Blutkohle frei sein von Stickstoff. Hornspähne in Kalilauge gelöst, die Lösung eingedampft, verkohlt und ausgelaugt, geben ebenfalls eine sehr wirksame Kohle.

Die erhöhte Wirksamkeit der unter Zusatz von kohlensaurem Kali oder Aetzkali gewonnenen Kohle scheint, wie bei der Knochenkohle, durch die ausserordentliche Zertheilung bedingt zu sein, in welche sie durch die Beimischung der unorganischen Substanz versetzt wird, denn selbst Pflanzensubstanzen liefern eine Kohle, welche stark entfärbend wirkt, wenn man sie vor dem Verkohlen mit Kalk, gebranntem Feuerstein, Thon oder einer anderen erdigen Substanz vermengt. 100 Thle. Pfeifenthon mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit 20 Thln. Theer und 500 Thln. fein gepulverter Steinkohle gemengt, geben nach dem Trocknen und Verkohlen eine Masse, welche nicht viel weniger gut entfärbend wirkt als die Knochenkohle.

Die merkwürdige Eigenschaft der Kohle, Substanzen aus Auflösungen an sich zu ziehen, ist sicher eine sogenannte Flächenwirkung, aber sie ist, wie wir gesehen haben, im Stande chemische Anziehungen von einiger Stärke zu überwinden. Die Substanzen werden meistens auf der Oberfläche der Kohle abgelagert, ohne zerlegt zu werden oder ihre Natur zu verändern. Neutralisirt man z. B. die Auflösung von Indigo in Schwefelsäure und filtrirt man sie dann durch Kohle, so wird aller Farbestoff von der Kohle zurückgehalten, die ablaufende Flüssigkeit ist farblos. Aber eine Auflösung von Aetzkali entzieht der Kohle den Farbestoff wieder und nimmt ihn aufgelöst hinweg. Entzieht man einer wässrigen Alkaloidlösung das Alkaloid durch Kohle, so lässt sich dasselbe dann aus der Kohle mittelst Alkohol ausziehen, ein Verhalten welches man zum Auffinden der Alkaloide und selbst zur Darstellung derselben benutzt hat. Aus einer Kohle, welche Metalloxyde aus Auflösungen aufgenommen hat, können die Metalloxyde durch Behandeln der Kohle mit starker Säure wieder ausgezogen werden. Entfuselt man schwachen Spiritus mittelst Kohle, so giebt die Kohle das Fuselöl an starken Spiritus wenigstens zum Theil wieder ab und auch beim Erhitzen entweicht das Fuselöl theilweis. In manchen Fällen und besonders nach längerer Zeit vermag die Kohle auf die aufgenommenen Substanzen auch chemisch zu wirken, wahrscheinlich wegen ihrer innigen Berührung damit, so reducirt sie z. B. in kurzer Zeit das Bleioxyd zu metallischem Blei (Graham). In glühendem Zustande in Metalllösungen gebracht reducirt dieselbe viele Metalloxyde, es schlagen sich die Metalle mit deren eigenthümlichem Glanze auf ihrer Oberfläche nieder. Ueber die Wirkung der Kohle auf Auflösungen vergleiche: Weppen, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, S. 241, Bd. 59, S. 354. Lazowsky, Pharmac. Centralblatt, 1848, S. 319. Guthe und Harms, Archiv

unter denen sich z. B. Eisenoxydhydrat, Thonerdehydrat, phosphorsaurer Kalk und besonders gefälltes Schwefelblei sehr wirksam erwiesen)*). Auch Graham und Hoffmann in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 83, Seite 39 (über die Absorption des Strychnins aus Bier durch Kohle).

Ueber das relative Entfärbungsvermögen der verschiedenen Kohlen sind zahlreiche Versuche angesellt, welche im Allgemeinen deshalb weniger Bedeutung haben, als es auf den ersten Blick scheint, weil dies Vermögen nach der Natur der Farbestoffe und der Art und Weise der Bereitung der Kohle verschieden ist. Bussy giebt die folgende Tabelle:

Arten der Kohle. Gleiche Gewichte.	Relative entfärbende Wirkung auf eine Auflösung v. Indigo in Schwefelsäure.	Relative entfärbende Wirkung auf Syrup.
Blut mit kohlensaurem Kali geglüht	50	20
Blut mit kohlensaurem Kalke geglüht	18	11
Blut mit phosphorsaurem Kalke geglüht	12	10
Leim mit kohlensaurem Kali geglüht	36	15,5
Eiweiss mit kohlensaurem Kali geglüht	34	15,5
Kleber mit kohlensaurem Kali geglüht	10,6	8,8
Kohle vom Glühen des essigsauren Kalis	5,6	4,4
Kohle vom Glühen des essigsauren Natrons	12	8,8
Kienruss nicht ausgeglüht	4	3,3
Kienruss mit kohlensaurem Kali geglüht	15,2	10,6
Knochenkohle, durch Salzsäure die Erde ausgezogen und dann mit kohlensaurem Kali geglüht	45	20
Knochenkohle mit Säure behandelt	1,87	1,6
Oel mit phosphorsaurem Kalke geglüht	2	1,9
Gewöhnliche Knochenkohle	1	1

Wenn man die zum Entfärben benutzte Kohle wieder glüht, so findet man, dass sie dadurch nur eine sehr geringe entfärbende Wirkung wieder erlangt. Dies kommt davon her, dass sich auf ihr, in Folge der Verkohlung der absorbirten organischen Substanzen, eine glänzende Kohle ablagert, von der Art der Zuckerkohle oder Leimkohle, welche gar keine oder doch nur eine geringe entfärbende Kraft besitzt und welche die

*) Die entfärbende Wirkung des Schwefelbleis war schon aus dem Umstande längere Zeit bekannt, dass man eine sehr entfärbte Flüssigkeit erhält, wenn man aus einer gefärbten bleihaltigen Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoffgas fällt.

Poren der Kohle verstopft. Um die in den Zuckerfabriken benutzte Kohle wieder brauchbar zu machen, muss man dieselbe erst mit salzsäurehaltigem Wasser behandeln, welches den aufgenommenen Kalk auszieht, dann gähren lassen, um den Zucker und die aufgenommenen organischen Substanzen zu zerstören und hierauf, nach dem Auswaschen und Trocknen, wieder ausglühen (Wiederbelebung der Kohle).

Das chemische Vereinigungsstreben des Kohlenstoffs zu andern Elementen ist bei gewöhnlicher Temperatur Null zu nennen; der Kohlenstoff verbindet sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem anderen Elemente direct. Darauf beruht eben die grosse Unveränderlichkeit desselben. In erhöhter Temperatur lässt sich aber der Kohlenstoff mit verschiedenen Elementen direct vereinigen. So verbindet er sich direct mit Schwefel zu Schwefelkohlenstoff, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet und mit Stickstoff zu Kohlenstickstoff (Cyan), wenn man Stickstoffgas durch glühende Kohlen hindurch gehen lässt, die mit kohlensaurem Kali getränkt sind. Auch mit Phosphor scheint er sich direct zu verbinden, nicht aber mit den Salzbildern. Mit den Metallen giebt er beim Zusammenschmelzen nicht selten Kohlenstoffmetalle, Carburete.

Die Eigenschaften der Kohlenstoffmetalle zeigen deutlich, dass in denselben der Kohlenstoff die Rolle eines Metalloids, eines metallähnlichen Körpers spielt; die Kohlenstoffmetalle gleichen nämlich völlig den reinen Metallen, in Rücksicht auf das Aeussere und die Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, sie erscheinen gleichsam als Metalllegirungen. So ist das kohlenstoffhaltige Silber von dem reinen Silber im Aeusseren nicht verschieden, es ist silberweiss, metallglänzend wie dies. Gusseisen und Stahl sind kohlenstoffhaltiges Eisen und gleichen doch völlig einem Metalle.

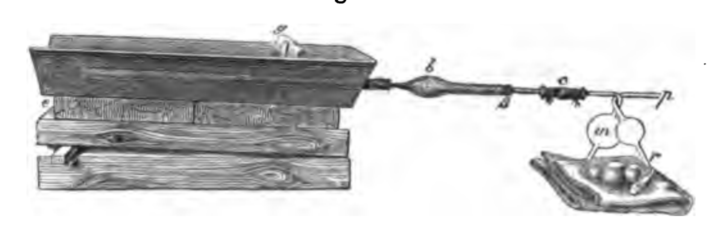
Dass sich der Kohlenstoff in höherer Temperatur direct mit Sauerstoff verbindet, ist schon aus Früherem hinlänglich bekannt; er verbrennt in Sauerstoffgas oder Luft zu Kohlensäuregas. Bei hinreichend hoher Temperatur entzieht der Kohlenstoff fast allen Sauerstoffverbindungen den Sauerstoff, indem er damit ebenfalls Kohlensäuregas oder aber Kohlenoxydgas bildet, je nachdem der Sauerstoff weniger fest oder fester gebunden ist. Die Kohle ist deshalb ein äusserst häufig angewandtes Reductionsmittel, namentlich das Reductionsmittel bei der hüttenmännischen Gewinnung der Metalle aus den Erzen, wobei sie bekanntlich zugleich den Zweck hat als Brennmaterial, das ist als Erzeuger der erforderlichen hohen Temperatur zu wirken. Die mittelst Kohle reducirten Metalle sind gewöhnlich nicht völlig frei von Kohlenstoffmetallen, da sie unter den zur Bildung von Kohlenstoffmetallen günstigen Umständen abgeschieden werden; der Chemiker benutzt deshalb für die Darstellung der reinen Metalle Wasserstoffgas als Reductionsmittel (Seite 41).

Auf der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, durch den Sauerstoff von Sauerstoffverbindungen, beruht auch die quantitative Be-

stimmung des Kohlenstoffs in den Kohlenstoffverbindungen, besonders in den organischen Verbindungen. Vermischt man z. B. Zucker, welcher eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist, fein zerrieben mit Kupferoxyd und erhitzt man das Gemisch zum Glühen, so verbindet sich der Sauerstoff des Kupferoxyds mit dem Kohlenstoffe des Zuckers zu Kohlensäure, mit dem Wasserstoffe zu Wasser, so erfolgt also gleichsam eine Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs des Zuckers durch den Sauerstoff des Kupferoxyds. Wird nun das Erhitzen in einem Apparate vorgenommen, welcher die Gewichtsbestimmung der auftretenden Kohlensäure und des auftretenden Wassers zulässt, so kann man aus dem Gewichte der Kohlensäure das Gewicht des Kohlenstoffs, aus dem Gewichte des Wassers das Gewicht des Wasserstoffs in dem angewandten Gewichte Zucker berechnen, was dann noch an letzterem Gewichte fehlt, muss der Sauerstoff des Zuckers sein.

Fig. 172 zeigt den einfachsten hierzu gebräuchlichen Apparat. Das

Fig. 172.



Gemisch aus Kupferoxyd und der zu verbrennenden kohlenstoffhaltigen Substanz befindet sich in der Glasröhre *a*, einer sogenannten Verbrennungsröhre, welche in dem bekannten, schon Seite 5 abgebildeten kastenförmigen Ofen liegt. In dieser Röhre ist, mit Hülfe eines durchbohrten Korkes, die Kugelröhre *b* befestigt, worin Chlorcalcium in Stücken enthalten ist, und mit dieser Chlorcalciumröhre ist, mittelst einer Kautschukröhre, der Liebig'sche Kugelapparat verbunden, dessen Einrichtung Seite 126 beschrieben worden, und der im vorliegenden Falle concentrirte Kalilauge enthält.

Man erhitzt zuerst den vorderen Theil der Verbrennungsröhre, in welchen eine Schicht reines Kupferoxyd gebracht ist, durch umgelegte Kohlen zum Glühen und schreitet dann allmählig mit dem Erhitzen nach hinten zu fort, indem der Schirm *g* allmählig weiter zurückgerückt wird. Von dem entweichenden dampfförmigen Wasser und Kohlensäuregase wird das erstere in der Chlorcalciumröhre, das letztere in dem Kaliapparate absorbirt. Nach der Beendigung der Verbrennung, das heisst, wenn die Röhre bis ans Ende erhitzt ist, bricht man die aufrechte Spitze dieses Endes ab, um Luft durch den Apparat zu saugen, welche die letzten Spuren von Wasser und Kohlensäure in die Absorptionsgefässe treibt.

Sowohl die Chlorcalciumröhre als auch der Kaliapparat sind vor der Verbrennung genau gewogen, sie werden nach der Verbrennung wie-

der gewogen. Die Gewichtszunahme der ersteren ergiebt die Menge des aus dem Wasserstoffe der Substanz gebildeten Wassers, die Gewichtszunahme des letzteren die Menge der aus dem Kohlenstoffe der Substanz gebildeten Kohlensäure. Man berechnet aus jenem die Menge des Wasserstoffs, aus dieser die Menge des Kohlenstoffs; die Differenz zwischen der Summe des Wasserstoffs und Kohlenstoffs und dem Gewichte der angewandten Substanz wird für Sauerstoff genommen.

Als Beispiel mag die Verbrennung der organischen Säure, welche den Namen Weinsäure führt, in dem beschriebenen Apparate betrachtet werden.

0,664 Grm. krystallisirte Weinsäure gaben bei der Verbrennung 0,772 Grm. Kohlensäure und 0,2465 Grm. Wasser.

Die Kohlensäure enthält 27,272 Proc. Kohlenstoff, in 0,772 Grm. Kohlensäure sind also 0,2105 Grm. Kohlenstoff enthalten (100 : 27,272 = 0,772 : 0,2105).

Das Wasser enthält 11,11 Procent Wasserstoff, in 0,2465 Grm. Wasser sind also 0,0273 Grm. Wasserstoff enthalten (100 : 11,11 = 0,2465 : 0,0273).

Es wurden also in 0,664 Grm. der Säure gefunden:

Kohlenstoff	0,2105 Grm.	=	31,74 Proc.
Wasserstoff	0,0273 „	=	4,11 „
bleibt für Sauerstoff	0,4262 „	=	64,14 „
	0,6640 Grm.		100,00 Proc.

Die krystallisirte Weinsäure besteht hiernach also in 100 aus Kohlenstoff 31,74, Wasserstoff 4,11, Sauerstoff 64,14. Das relative Verhältniss, in welchem die Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Säure zu einander stehen, findet man, wie leicht einzusehen, wenn man diese Zahlen durch die resp. Aequivalentgewichte des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs dividirt. Führt man diese Division aus, so hat man

$$\frac{31,74}{6} = 5,29$$

$$\frac{4,11}{1} = 4,11$$

$$\frac{64,14}{8} = 8,01$$

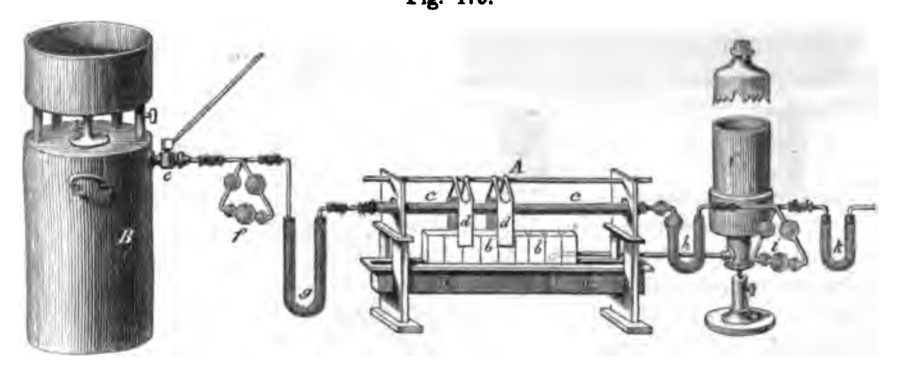
Auf 1 Aeq. Kohlenstoff kommt daher: $\frac{4,11}{5,29} = 0,776$ Aeq. Wasserstoff und $\frac{8,01}{5,29} = 1,51$ Aeq. Sauerstoff. Drückt man dies Verhältniss durch die einfachsten ganzen Zahlen aus, so erhält man 4 Aeq. Kohlenstoff, 3 Aeq. Wasserstoff und 6 Aeq. Sauerstoff und in der That ist die Formel für die krystallisirte Weinsäure: $C_4H_3O_6$.

Flüssige kohlenstoffhaltige Körper werden, in Glaskügelchen eingeschlossen, in die Verbrennungsröhre gebracht und durch vorsichtiges Er-

ist. Durch das glühende Oxyd wird der Dampf vollständig verbrannt. Anstatt des Kupferoxyds kann auch geschmolzenes und zerriebenes chromsaures Bleioxyd zur Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Substanzen genommen werden, indem die Chromsäure dieses Salzes sehr leicht die Hälfte ihres Sauerstoffs zur Verbrennung derselben abgiebt.

Der Apparat für die Analyse der kohlenstoffhaltigen Substanzen ist manchfach modificirt worden. Fig. 173 zeigt eine solche Modification,

Fig. 173.

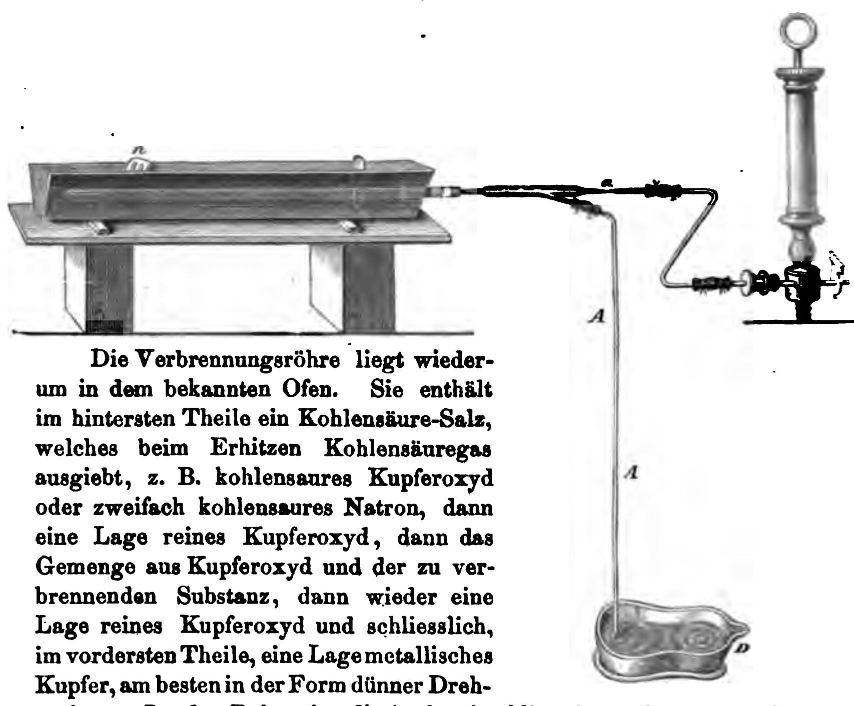


wie sie **Erdmann** und **Marchand** angewandt haben. Die Verbrennungsröhre *cc* liegt dabei nicht in dem oben erwähnten kastenförmigen Ofen (welcher indess hier ebenfalls sehr wohl benutzt werden kann), sondern sie wird durch einen Lampenapparat erhitzt, der den Brennspiritus aus dem Behälter *C* erhält. Die Verbrennungsröhre ist ferner nicht hinten zugeschmolzen, sondern sie steht mit dem Gasometer *B* in Verbindung, welcher Sauerstoff enthält, der durch die Apparate *f* und *g* getrocknet in die Röhre gelangt und die Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Substanz fördert, eventuell vollständig macht. *h* ist die Chlorcalciumröhre zum Sammeln des Wassers, *i* der Kaliapparat für die Absorption der Kohlensäure, *k* eine U förmige Röhre, welche Stücke Kalihydrat enthält, um die letzten Spuren von Kohlensäure zurückzuhalten und das etwa aus *i* entführte Wasser aufzunehmen. Dieser Apparat war es im Wesentlichen, worin **Erdmann** und **Marchand** Demant und Graphit verbrannten, um die Menge der Kohlensäure zu ermitteln, welche diese Substanzen liefern, und daraus das Aequivalent des Kohlenstoffs zu berechnen. Die Substanzen wurden in einem kleinen Nachen aus Platinblech in die Verbrennungsröhre geschoben und vor und hinter diese wurde Kupferoxyd gebracht (siehe unten).

Wenn die kohlenstoffhaltigen Substanzen (organische Substanzen) zugleich Stickstoff enthalten (wie organische Basen, eiweissartige Stoffe und dergleichen), so entweicht der Stickstoff derselben, bei der Verbrennung auf angegebene Weise, als Stickstoffgas. Soll der Stickstoff quan-

titativ bestimmt werden, so ist eine besondere Verbrennung auszuführen, bei welcher keine Rücksicht auf die auftretende Kohlensäure und das auftretende Wasser genommen, sondern nur das Stickstoffgas aufgefangen wird. Fig. 174 zeigt den dazu gebräuchlichen Apparat.

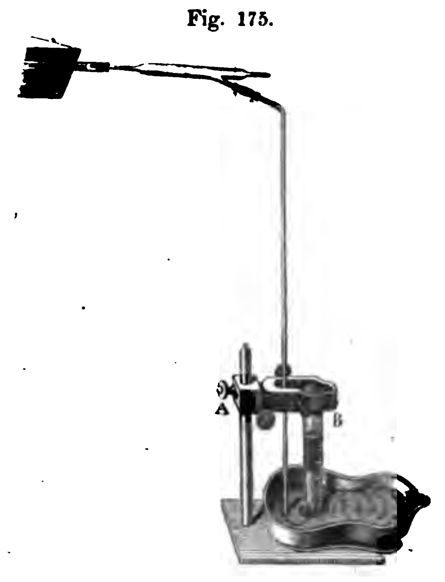
Fig. 174.



Die Verbrennungsröhre liegt wiederum in dem bekannten Ofen. Sie enthält im hintersten Theile ein Kohlensäure-Salz, welches beim Erhitzen Kohlensäuregas ausgiebt, z. B. kohlensaures Kupferoxyd oder zweifach kohlensaures Natron, dann eine Lage reines Kupferoxyd, dann das Gemenge aus Kupferoxyd und der zu verbrennenden Substanz, dann wieder eine Lage reines Kupferoxyd und schliesslich, im vordersten Theile, eine Lage metallisches Kupfer, am besten in der Form dünner Drehspähne. In der Röhre ist die mehrschenklige leere Röhre *a* befestigt, welche mit dem einen Schenkel mit einer Handluftpumpe mit dem andern Schenkel mit einer über 30 Zoll langen Röhre *A*, in Verbindung steht, die unten wie ein Gasleitungsrohr umgebogen ist und in eine Schale mit Quecksilber *D* taucht. Wird nun, nachdem der Apparat zusammengestellt ist, die Luft aus demselben gepumpt, so steigt das Quecksilber in *A*, dem Barometerstande entsprechend, in die Höhe; erhitzt man dann den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, wo sich das Kohlensäuresalz befindet, so entwickelt sich Kohlensäuregas und entweicht durch die Röhre *A*, indem es die noch in dem Apparate zurückgebliebene Luft mit sich führt. Wiederholt man dann das Auspumpen und die Entwickelung von Kohlensäuregas einige Mal, so wird auch die letzte Spur von Luft entfernt. Man erkennt, dass dies geschehen, daran, dass die entweichende Kohlensäure vollständig absorbirt wird, wenn man sie in dem Gefässe mit Quecksilber in einer kleinen mit Kalilauge gefüllten Glasröhre auffängt. Schmilzt man hierauf den zu der Luftpumpe führen-

Kalilauge völlig angefüllte graduirte Röhre *B*, wie es Fig. 175 zeigt, und bewerkstelligt man dann die Verbrennung durch allmähliges, von Vorn nach Hinten fortschreitendes Erhitzen der Verbrennungsröhre, so sammelt sich das aus der stickstoffhaltigen Substanz auftretende Stickstoffgas über der Kalilauge in der graduirten Röhre *B* an, während die auftretende Kohlensäure von der Kalilauge absorbirt, der auftretende Wasserdampf condensirt wird. Entwickelt man schliesslich wieder einen Strom Kohlensäure durch Erhitzen des Kohlensäuresalzes im hintern Theile der Verbrennungsröhre, so treibt derselbe alles Stickstoffgas nach *B*. Nach beendeter Operation hebt man die Röhre *B*, unten durch eine Glasplatte verschlossen, aus dem Quecksilber und bringt sie in ein tiefes Gefäss mit Wasser. Quecksilber und Kalilauge fliessen, nach Entfernung der Platte, aus, und Wasser tritt an die Stelle derselben. Nach Notirung des Barometerstandes und Thermometerstandes wird das Stickstoffgas gemessen, das Volumen desselben, unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes auf 0^{0} C. und 760^{mm} B. reducirt (Seite 115 u. f.) und aus dem Volumen des Gases das Gewicht desselben berechnet. 1 CC. Stickstoffgas wiegt 0,0012561 Grm. (S. 92). Addirt man den so gefundenen procentischen Gehalt an Stickstoff, und den durch eine besondere Verbrennung gefundenen procentischen Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff, und zieht man die Summe von 100 ab, so ergiebt die Differenz den procentischen Sauerstoffgehalt des verbrannten Körpers. (Ueber die Specialitäten bei der Verbrennung organischer Körper behufs der Elementaranalyse derselben, siehe die organische Chemie, ferner die verschiedenen Lehrbücher der analytischen Chemie; den Artikel Analyse, organische, im Handwörterbuche der Chemie, auch Journal für praktische Chemie, Bd. 14, S. 206 u. f.).

Fig. 175.



Das Aequivalent des Kohlenstoffs wurde von Berzelius und Dulong aus den von ihnen gefundenen specifischen Gewichten des Sauerstoffgases: 1,1026 und des Kohlensäuregases: 1,524 berechnet. Da sich

das Volumen des Sauerstoffgases, wenn Kohlenstoff in demselben zu Kohlensäure verbrannt wird, nicht ändert (siehe unten), also 1 Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. Kohlensäuregas liefert, so ergiebt sich der Gehalt an Kohlenstoff in 1 Vol. Kohlensäuregas, wenn man von dem Gewichte eines Vol. Kohlensäuregas (dem specifischen Gewichte des Gases) das Gewicht eines Volumens Sauerstoffgas (das specifische Gewicht des Gases) abzieht:

1 Vol. Kohlensäuregas	1,5240
ab 1 Vol. Sauerstoffgas	1,1026
bleibt für Kohlenstoffdampf	0,4214

Die Kohlensäure enthält hiernach also auf 1,1026 Sauerstoff 0,4214 Kohlenstoff, woraus sich die procentische Zusammensetzung derselben berechnet zu

27,65	Kohlenstoff
72,35	Sauerstoff
100,00	Kohlensäure.

Nimmt man in der Kohlensäure auf 1 Aeq. Kohlenstoff 2 Aeq. Sauerstoff an, so ist nach dieser Zusammensetzung der Kohlensäure das Aequivalent des Kohlenstoffs 76,43, das des Sauerstoffs = 100 gesetzt, wie es Berzelius that, (72,35 : 27,65 = 200 (2 Aeq. O) : 76,43) oder 6,115, wenn das Aequivalent des Wasserstoffs = 1.

Das von Berzelius und Dulong berechnete Aequivalent des Kohlenstoffs 76,43 oder 6,115 erhielt allgemeine Geltung und jede Analyse einer kohlenstoffhaltigen Substanz schien eine neue Gewähr für die Richtigkeit desselben zu liefern. Da ergaben mehrere, mit aussergewöhnlicher Sorgfalt angestellte Analysen verschiedener Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, einen Gewichtsüberschuss, wenn bei der Berechnung des Kohlenstoffs aus der erhaltenen Kohlensäure diejenige Menge von Kohlenstoff in dieser Säure angenommen wurde, welche sich aus dem eben angeführten Aequivalente des Kohlenstoffs ergiebt, und wenn bei der Berechnung des Wasserstoffs aus dem Wasser, der von Berzelius ermittelte Wasserstoffgehalt des Wassers zu Grunde gelegt wurde. Dies führte zu einer Revision der Aequivalente des Wasserstoffs und Kohlenstoffs. Wie aus Früherem bekannt (Seite 82), hat durch diese Revision das Aequivalent des Wasserstoffs eine nur sehr unbedeutende Veränderung erfahren, aber das Aequivalent des Kohlenstoffs ist dadurch um einen sehr wesentlichen Betrag kleiner geworden.

Dumas und Stass (Journal für praktische Chemie, Bd. 22, S. 360), so wie auch Erdmann und Marchand (Journ. für prakt. Chem., Bd. 23, S. 159) verbrannten sowohl Demant als Graphit mit ausserordentlicher Sorgfalt in dem Apparate, welcher zur Elementaranalyse der organischen Körper dient (Seite 663), um die Menge der Kohlensäure zu ermitteln, die von einem bestimmten Gewichte Kohlenstoff erhalten wird. Es er-

75 Kohlenstoff enthält. Giebt man nun der Kohlensäure die Formel CO_2, das heisst, nimmt man in derselben auf 2 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Kohlenstoff an, so wiegt 1 Aeq. Kohlenstoff: 75, wenn O = 100 oder 6 wenn H = 1.

Ohngefähr um dieselbe Zeit lernte man auch die Ursache kennen, weshalb Berzelius und Dulong das Aequivalent des Kohlenstoffs so bedeutend höher finden mussten. Man revidirte nämlich die specifischen Gewichte des Sauerstoffgases und Kohlensäuregases und erhielt Zahlen, welche von den früher geltenden Zahlen abwichen; man erkannte ferner, dass das Kohlensäuregas einen anderen Ausdehnungscoefficient habe als Sauerstoffgas und Luft, und dass es bei dem gewöhnlichen Drucke, dem Drucke einer Atmosphäre, dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr genau gehorche, also unter geringerm Drucke gewogen werden müsse, um richtige Zahlen zu erhalten (siehe Kohlensäure). v. Wrede fand das specifische Gewicht des Kohlensäuregases (dasselbe bei nur $^1/_3$ Atmosphäre-Druck bestimmt und auf den Normaldruck (1 Atmosphäre) reducirt): 1,52037 und es berechnete sich daraus, mit Benutzung des von Dumas und Boussingault damals gefundenen specifischen Gewichte des Sauerstoffgases: 1,1057, das Aequivalent des Kohlenstoffs zu 75,005 (O = 100) also genau so wie es Dumas und Stass und Erdmann und Marchand gefunden hatten. Nämlich:

1 Vol. Kohlensäuregas . . .	1,52037
ab 1 Vol. Sauerstoffgas	1,10570
bleibt für Kohlenstoff	0,41467

Es ist aber 1,1057 : 0,41467 = 200 (2 Aeq. O) : 75,005 (1 Aeq. C). Als Mittel aller durch v. Wrede angestellten Versuche, bei denen auch theilweis das specifische Gewicht des Kohlensäregases in Anwendung kam, ergab sich die Zahl 75,12 (Berzelius Jahresbericht, Bd. 22, Seite 72).

Neuerlichst ist das specifische Gewicht des Sauerstoffgases von Regnault zu 1,10563, das specifische Gewicht des Kohlensäuregases (bei 224^{mm} bestimmt und reducirt) zu 1,521 gefunden worden. Benutzt man diese Zahlen bei der Rechnung, so ergiebt sich das Aequivalent des Kohlenstoffs zu 75,13 (O = 100). Nämlich:

1 Vol. Kohlensäuregas . . .	1,52100
ab 1 Vol. Sauerstoffgas	1,10563
bleibt für Kohlenstoff	0,41537

Es ist aber 1,10563 : 0,41537 = 200 (2 Aeq. O) : 75,13.

Das Gewicht des Kohlenstoffs in 1 Vol. Kohlensäuregas: 0,41537 (nach Regnault) gilt für das Gewicht von $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf; man

nimmt also an, dass 1 Vol. Kohlensäuregas $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Sauerstoffgas enthalte oder, was dasselbe, dass 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Kohlensäuregas geben, welche das Aequivalentvolum bilden. Das Aequivalentvolum des Kohlenstoffdampfs ist also 1. Nimmt man das Aequivalent des Kohlenstoffs = 75 oder 6, so berechnet sich daraus das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfs zu 0,829275 $\left(\frac{75 \times 1,10563}{100}\right)$ wofür abgekürzt die Zahlen 0,8293 oder 0,830 gesetzt zu werden pflegen (Seite 639). Das berechnete specifische Gewicht der Kohlensäure ist dann: 1,52024.

Liebig und Redtenbacher (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 38, S. 113) ermittelten auf das Genaueste den Silbergehalt in mehreren Silbersalzen, welche organische Säuren enthalten, in denen die relative Anzahl der Aequivalente des Silbers, Sauerstoffs, Wasserstoffs und Kohlenstoffs mit aller Sicherheit bekannt ist. Aus dem durch Glühen der Salze gefundenen Silbergehalte lässt sich der Gehalt an Silberoxyd, und aus dem so gefundenen Verhältnisse des Silberoxyds zur Säure das Aequivalent der letztern berechnen. Wird nun von dem Aequivalentgewichte der Säure das Gewicht der bekannten Anzahl von Wasserstoff- und Sauerstoff-Aequivalenten abgezogen, so entspricht natürlich der Rest dem Gewichte der in der Säure enthaltenen bekannten Anzahl von Kohlenstoff-Aequivalenten. 25,898 Grm. äpfelsaures Silberoxyd: $AgO, C_4H_2O_4$, hinterliessen im Mittel, als sie durch Glühen zersetzt wurden: 16,059 Grm. Silber. Diese entsprechen 17,247 Grm. Silberoxyd, so dass also für die Säure des Salzes 8,651 Grm. bleiben. Das Aequivalent der Aepfelsäure ist hiernach: 728,13 (17,247 : 8,651 = 1451,607 *) : x). Wird von dieser Zahl, das Gewicht von 2 Aeq. Wasserstoff und 4 Aeq. Sauerstoff, also die Zahl: 424,959 **), abgezogen, so bleibt als Rest die Zahl: 303,171, welche gleich sein muss dem Gewichte von 2 Aeq. Kohlenstoff. 1 Aeq. Kohlenstoff wiegt hiernach $\frac{303,171}{4} = 75,793$. Als Mittel aus allen Versuchen haben Liebig und Redtenbacher die Zahl 75,854 für das Aequivalent des Kohlenstoffs gefunden.

Nicht einmal vermuthungsweise lässt sich sagen, weshalb die letzt aufgeführte Zahl (von Liebig und Redtenbacher) so sehr abweicht von der auf andere Weise gefundenen Zahl 75. Wie beim Stickstoff hat auch beim Kohlenstoff die Analyse von Salzen ein anderes Aequivalentgewicht gegeben als das, was sich aus dem specifischen Gewichte des Gases berechnet; nur geht beim Kohlenstoff die Verschiedenheit nach entgegengesetzter Richtung hin (Seite 98). Die Zahl 75 oder 6 pflegt übrigens jetzt so gut wie allgemeine Geltung zu haben, ohngeachtet Strecker

*) Aequivalent des Silberoxyds, wie es von Liebig und Redtenbacher angenommen.

**) Das Aequivalent des Wasserstoffs ist = 12,479 gesetzt (O = 100).

der Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme, der specifischen Wärme und hinsichtlich noch mancher anderen Eigenschaften eine Uebereinstimmung zeigen, so muss man dieselben doch für Modificationen ein und desselben Grundstoffes halten, da sie gleiche Verbindungen liefern. Das Kohlensäuregas z. B., welches bei der Verbrennung des Demants resultirt, ist derselbe Körper, welcher bei der Verbrennung von Kohle und von Graphit erhalten wird. Das Eisen lässt sich eben so gut durch Demant wie durch Kohle in Stahl verwandeln.

Wenn das Gesetz, welches Dulong und Petit über die Beziehung der specifischen Wärme der Elemente zu deren Aequivalenten aufgestellt haben, nach welchem nämlich die specifische Wärme und die Aequivalentgewichte in umgekehrtem Verhältnisse zu einander stehen, also die Aequivalente eine gleiche specifische Wärme haben (siehe im ersten Bande), ganz allgemein Gültigkeit hätte, so müssten die Aequivalente der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs verschieden sein, weil die specifische Wärme der verschiedenen Arten der Kohlenstoffe verschieden ist. Die specifische Wärme des Demants (αC) ist nach Regnault 0,1468, nach De la Rive und Marcet gar nur 0,12; die specifische Wärme des Graphits (βC) ist nach Regnault 0,201, fast genau eben so gross ergab sich die specifische Wärme der Coaks und, nach Marchand und Meyen, die specifische Wärme der Gaskohle. Die specifische Wärme der Zuckerkohle fanden De la Rive und Marcet 0,16. Die specifische Wärme der Holzkohle (γC) fand Regnault 0,24. Die Kohle von zweijährigen Pappelzweigen hatte nach De la Rive und Marcet die specifische Wärme 0,2964, aber dadurch, dass dieselbe weissglühend rasch in Wasser gelöscht wurde, sank die specifische Wärme auf 0,20. Man hat hier die Wahl zu glauben, entweder, dass die specifische Wärme ein und derselben Substanz, hier ein und derselben Kohlenstoffart, eine sehr beträchtliche Verschiedenheit zeigen könne, oder dass sich durch Erhitzen die eine Modification des Kohlenstoffs in die andere überführen lasse. Die grosse specifische Wärme der bei nicht sehr hoher Temperatur erhaltenen Holzkohle kann übrigens sehr wohl darin begründet sein, dass dieselbe weit davon entfernt ist, aus reinem Kohlenstoff zu bestehen (Seite 651).

Ob eine Modification des Kohlenstoffs gewisse eigenthümliche chemische Verbindungen zu liefern im Stande sei, das heisst ob bei der Entstehung gewisser Kohlenstoffverbindungen die eine Modification des Kohlenstoffs in die andere übergeführt werde, darüber lassen sich nur Vermuthungen anstellen. Berzelius meint, dass die Oxalsäure (C_2O_3) den Kohlenstoff in einer andern Modification enthalte, als in der, in welcher ihn die Kohlensäure enthalte, weil sie ohngeachtet des geringeren Sauerstoffgehalts, also gegen die Regel, eine stärkere Säure sei als die Koh-

lensäure. Der Umstand, dass in allen organischen Verbindungen stets eine paare Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten vorkommt, scheint auch auf eine eigenthümliche Modification des Kohlenstoffs in denselben zu deuten. Schon Döbereiner sprach in seinen Vorträgen von der zweifachen Natur des Kohlenstoffs; er redete von metallischem Carbon in den Kohlenstoffmetallen.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff bildet mit Sauerstoff eine ziemlich lange Reihe von Verbindungen, nämlich:

die Mellithsäure (Honigsteinsäure): C_4O_3
die Krokonsäure: . . . . C_5O_4
das Kohlenoxyd . . . . CO
die Rhodizinsäure . . . . ?
die Mesoxalsäure . . . . C_3O_4
die Oxalsäure . . . . C_2O_3
die Kohlensäure . . . . CO_2.

Ein Blick auf die Formeln dieser verschiedenen Verbindungen zeigt das Auffallende dieser Oxydationsreihe. Auf zwei Säuren, mit denen die Reihe beginnt, folgt ein ganz indifferentes Oxyd; den Schluss machen wieder Säuren, von denen die sauerstoffreichste, die Kohlensäure, keineswegs die stärkste ist. Schon hieraus scheint sich zur Genüge zu ergeben, dass das Radical in den verschiedenen aufgezählten Verbindungen nicht dasselbe sein wird. Nur die Kohlensäure und das Kohlenoxyd, die beiden einzigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, welche isolirt worden sind, mögen hier betrachtet werden, die übrigen Verbindungen sollen in der Chemie der zusammengesetzten Radicale, also unter den organischen Verbindungen, ihren Platz finden.

Kohlensäure.

Formel: CO_2. — Aequivalent: 22 oder 275. — In 100: Kohlenstoff 27,27, Sauerstoff 72,73. — Specifisches Gewicht des Gases nach der Wägung unter gewöhnlichem Drucke: 1,5291; nach der Wägung unter 224,17^{mm} Druck und Reduction auf 760^{mm} Druck: 1,52145 (Regnault) corrigirt nach dem Aequivalente: 1,5202 oder 1,375. — 2 Vol. Kohlensäuregas = 1 Aeq.; also Aequivalentvolumen: 2.

1 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Kohlenstoffdampf	0,829275	oder	0,750
2 Vol. (2 Aeq.-Vol.) Sauerstoffgas	2,211260	„	2,000
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Kohlensäuregas (bei oder unterhalb $^1/_2$ Atmosphärendruck)	3,040535	oder	2,750.

Black entdeckte zuerst, dass ein Gas im Kalksteine und in den so-

bemerkte auch, dass dasselbe Gas sich beim Athmen, bei der Gährung und bei der Verbrennung bilde. Lavoisier zeigte später, dass dies Gas Kohlenstoff enthält, dass es nämlich Kohlensäure sei.

Wenige Körper kommen so verbreitet in der Natur vor wie die Kohlensäure und wenige können auf so verschiedenartige Weise entstehen. Ungeheure Mengen von Kohlensäuregas werden von den noch thätigen Vulkanen ausgestossen und dringen in vulkanischen Gegenden aus Spalten der Erde hervor. Die Hundsgrotte in Italien, die Dunsthöhle zu Pyrmont verdanken ihre geheimnissvollen Eigenschaften diesem Gase. Viele Mineralwässer, z. B. die von Selters, Pyrmont, Meinberg, sind reichlich mit Kohlensäure beladen und selbst das Brunnenwasser und Quellwasser verdanken den erfrischenden angenehmen Geschmack ihrem Gehalte an Kohlensäuregas. Das Wasser, welches durch Stehen an der Luft oder durch Erhitzen seiner Kohlensäure beraubt ist, schmeckt fade, unangenehm (S. 76).

Die Kohlensäure ist, wie schon angedeutet, ein Product der Weingährung, indem bei diesem Processe der Zucker in Alkohol und Kohlensäuregas zerlegt wird, sie ist die Ursache des angenehmen prickelnden Geschmackes des Bieres, Champagners und mehrerer anderen gegohrenen Flüssigkeiten, welche, wenn sie an der Luft stehen, in Folge des Verdunstens der Kohlensäure, wie das Brunnenwasser, matt oder schal werden.

Bei der Verbrennung der organischen Substanzen, z. B. der Heitz- und Leucht-Materialien, wird eine äusserst beträchtliche Menge von Kohlensäure erzeugt, eben so bildet bei der langsamen Oxydation, welche Verwesung genannt wird, der Kohlenstoff der organischen Körper mit dem Sauerstoff der Luft Kohlensäure, und endlich wird auch bei dem Athmungsprocesse, welcher ebenfalls ein Oxydationsprocess ist, von den Lungen Kohlensäuregas ausgestossen, wie man dadurch zeigen kann, dass man die Luft beim Ausathmen mittelst einer Röhre durch Kalkwasser leitet. Bei dem gewöhnlichen Athmen enthält die ausgestossene Luft im Mittel nach Prout 3,45 Proc. Kohlensäure; der Gehalt schwankt zwischen 3,3 und 4,1 Proc., er ist am grössten des Nachmittags und am geringsten während der Nacht.

Dass die auf vorstehend genannten Wegen in die Luft gekommene Kohlensäure sich nicht anhäuft, sondern ein Nahrungsmittel der Pflanzen abgiebt, ist schon oben Seite 133 u. f. ausführlich besprochen worden.

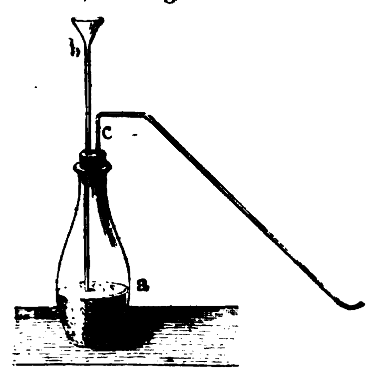
Auch gebunden an Basen, namentlich an Kalk, findet sich die Kohlensäure sehr häufig und sehr allgemein verbreitet. So bestehen Kalkspath, Marmor, Kreide, Kalkstein, die Schalen der Austern, die Muscheln, die Eierschalen, ganz oder grösstentheils aus kohlensaurem Kalk.

Man verschafft sich Kohlensäuregas leicht dadurch, dass man verdünnte Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure von 1,1 specifischem Gewicht (die nicht rauchende Säure), auf Stücke von Marmor, Kalkstein oder Kreide giesst, welche sich in einer Gasentwickelungsflasche befinden. Die Kohlensäure wird dabei von der stärkern Säure deplacirt, indem schwefelsaurer oder salpetersaurer Kalk oder Chlorcalcium entstehen.

$$CaO, CO_2 \text{ und } SO_3 \text{ geben } CaO, SO_3 \text{ und } CO_2.$$
$$CaO, CO_2 \text{ und } NO_5 \text{ geben } CaO, NO_5 \text{ und } CO_2.$$
$$CaO, CO_2 \text{ und } HCl \text{ geben } CaCl \text{ und } HO \text{ und } CO_2.$$

Alle die Apparate, welche zur Darstellung von Wasserstoffgas dienen, z. B. der Apparat Fig. 176, lassen sich bei der Darstellung des Kohlensäuregases benutzen. Das Kohlensäuregas entwickelt sich unter lebhaftem Aufbrausen; es kann über Wasser aufgefangen werden, aber man kann es, ohne beträchtlichen Verlust zu erleiden, nicht lange über Wasser stehen lassen, da dies ohngefähr sein gleiches Volumen davon auflöst.

Fig. 176.



Von den genannten drei Säuren ist die Schwefelsäure die wohlfeilste, und sie wird immer angewandt, wenn sehr bedeutende Mengen von Kohlensäuregas zu bereiten sind. Sie hat auch vor den andern beiden Säuren den Vorzug, dass nichts von ihr abdunstet, wenn sie rein ist; aber sie steht gegen die anderen beiden Säuren darin im Nachtheil, dass sie mit dem Kalke ein schwerlösliches Salz bildet, welches die Einwirkung auf den kohlensauren Kalk hindert, wenn es nicht durch Umrühren oder Bewegen von der Oberfläche desselben entfernt wird. Die Salzsäure ist wohlfeiler als die Salpetersäure und bildet wie diese ein sehr leicht lösliches Salz; aber es dunstet in dem Kohlensäuregase stets etwas Salzsäuregas ab. Dasselbe findet Statt bei Anwendung von Salpetersäure, indess nicht in dem Maasse. Stärkere Salzsäure ist nicht anwendbar, da sie Salzsäuregas in grosser Menge entlässt. Ist die Salpetersäure nicht frei von salpetriger Säure, so wird das Kohlensäuregas durch Stickstoffoxyd verunreinigt; dieselbe Verunreinigung zeigt sich, wenn die Schwefelsäure Untersalpetersäure enthält. Dies kommt namentlich in Betracht bei der Bereitung der Kohlensäure zur Darstellung von künstlichen Mineralwässern. Um etwa übergerissene Theilchen der zur Entwickelung angewandten Säure zu entfernen, wird das Gas gewaschen, das heisst, lässt man das Gas durch eine zweite Flasche, welche Wasser oder eine Auflö-

Fig. 177. Fig. 178.

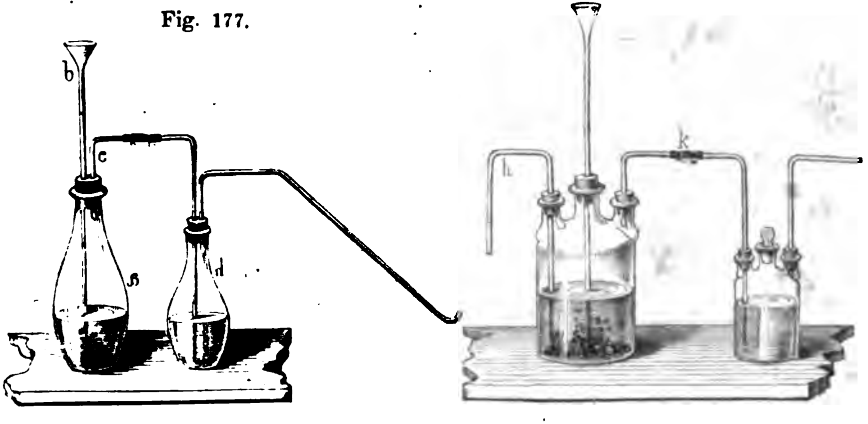


Fig. 179.

stoffoxydgas kann durch eine Lösung von Eisenvitriol entfernt werden (siehe übrigens unten).

Bedarf man Kohlensäuregas für technische Zwecke, und ist dabei die Gegenwart eines fremden Gases ohne Nachtheil, wie z. B. bei der Fabrikation von Bleiweiss oder in den Rübenzuckerfabriken, so bereitet man sich dasselbe auf die Weise, dass man Luft mittelst eines Gebläses durch einen Cylinder treibt, welcher glühende Kohlen (Holzkohlen und Coaks) enthält. Auch der Gährungsprocess liefert ein für viele Anwendungen hinreichend reines Gas und häufig benutzt man jetzt auch das in grosser Masse aus der Erde hervordringende Kohlensäuregas, z. B. das Gas der Säuerlinge, zur Darstellung von Kohlensäure-Salzen, so des doppeltkohlensauren Natrons und des Bleiweisses.

Das Kohlensäuregas ist farblos und besitzt einen schwachen stechend säuerlichen Geruch und Geschmack. Es röthet feuchtes Lackmuspapier, aber die Röthung verschwindet an der Luft, weil das Gas abdunstet.

Ein Liter des Gases wiegt bei 0° C. und 760mm B. 1,977 Gramm, das specifische Gewicht desselben ist hiernach berechnet 1,529 (siehe unten). Wegen des bedeutenden specifischen Gewichts lassen sich Gefässe,

z. B. Cylinder, leicht auf die Weise mit dem Gase füllen, dass man es durch ein langes Gasleitungsrohr bis auf deren Boden hinabtreten lässt. Die atmosphärische Luft wird durch das schwerere Gas aus dem Gefässe verdrängt.

Das Kohlensäuregas ist nicht brennbar, weil es selbst schon das Product der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs ist; es vermag aber auch nicht die Verbrennung zu unterhalten, weil der Sauerstoff darin sehr fest gebunden ist. Eine brennende Kerze, brennender Schwefel, selbst brennender Phosphor erlöschen augenblicklich in dem Gase, ja eine Kerze kann schon nicht mehr in einer Luft brennen, welche ein Viertheil ihres Volumens Kohlensäuregas enthält.

Eben so wenig als die Verbrennung kann natürlich das Kohlensäuregas den Athmungsprocess, also das thierische Leben unterhalten. Der Tod erfogt in dem Gase durch Erstickung, wegen Mangel an Sauerstoffgas.

Das grosse specifische Gewicht des Kohlensäuregases und das geringe Diffusionsvermögen desselben sind Ursache, dass es sich lange Zeit dicht an der Oberfläche der Erde erhält, wenn es an Orten, die gegen raschen Luftwechsel geschützt sind, z. B. in Kellern, in Höhlen und Brunnen aus dem Innern der Erde hervorquillt, und sie sind Ursache, dass das Gas in Gährungsräumen über die Gährungsbottiche gleichsam abfliesst und zu Boden sinkt. Seifenblasen, welche man an Orten bildet, wo die Oberfläche der Erde mit einer Schicht Kohlensäuregas bedeckt ist, fallen nicht auf den Boden, sondern schwimmen auf dieser Gasschicht. An solchen Orten können Menschen ohne Gefahr der Erstickung aufrecht gehen, weil sie das Gas nicht einathmen, aber kleine Thiere, z. B. Hunde, ersticken darin (Hundsgrotte, Pyrmonter Dunsthöhle).

Wie langsam sich das Kohlensäuregas, wegen seines grossen specifischen Gewichts, mit der Luft vermischt, kann man sehr leicht dadurch zeigen, dass man einen trocknen Cylinder auf vorhin angegebene Weise mit dem Gase füllt und offen stehen lässt. Es währt lange ehe ein in diesen Cylinder gebrachter angezündeter Wachsstock nicht mehr erlischt. Kehrt man den Cylindar um, so fliesst das Gas augenblicklich aus, wie eine Flüssigkeit. Man ist im Stande damit eine brennende Kerze auszulöschen, indem man das Gas über dieselbe ausgiesst. Stellt man einen Blechring mit Stücken brennender Wachsstöcke von verschiedener Länge auf den Boden eines Cylinders und leitet man das Gas auf den Boden des Cylinders, so verlischt zuerst das niedrigste Licht, dann das darauf folgende höhere u. s. w., so dass es recht deutlich wird, wie das schwerere Gas die Luft aus dem Cylinder verdrängt.

Man glaubt sehr allgemein, dass jedes Gemisch aus Kohlensäure und atmosphärischer Luft, in welchem die Flamme einer Kerze nicht erlischt, noch den Athmungsprocess unterhalten könne, und deshalb senkt man oft eine brennende Kerze oder wirft man brennendes Stroh in Räume, von denen man glaubt, dass sie Kohlensäure enthalten, z. B. in Brunnen,

verlassene Keller u. s. w., um zu ermitteln, ob sie ohne Nachtheil von Menschen betreten werden können. Aber wenn auch Luft, in welcher eine Kerze brennen kann, nicht unmittelbar Betäubung verursacht, so bringt doch schon eine Luft, welche nicht mehr als 1 oder 2 Proc. Kohlensäuregas enthält, wenn sie mehrere Stunden lang eingeathmet wird, beunruhigende Zufälle hervor (Broughton). Die Zufälle, welche man von in geschlossenen Räumen brennenden Kohlen bemerkt hat, sind zum grössten Theil auf Rechnung des gebildeten Kohlenoxydgases zu schreiben, werden aber zum Theil auch mit durch Kohlensäuregas hervorgebracht; es wirkt auf den Organismus wie ein narkotisches Gift. Ein kleines Thier, welches in dem Gase Convulsionen bekommen hat, kann zuweilen durch plötzliches Eintauchen in kaltes Wasser wieder hergestellt werden (Graham).

Die Entfernung des Kohlensäuregases aus Räumen, in denen sich dasselbe angesammelt hat, und welche von Menschen betreten werden müssen, z. B. aus Kellern, Brunnen u. s. w., lässt sich auf mehrfache Weise bewerkstelligen. Man erzeugt eine Luftströmung, durch welche das Gas weggeführt wird (Ventilation), oder man schiesst wiederholt Pistolen in dieselben ab oder lässt Schiesspulver aufblitzen, um die ruhende Luft in Bewegung zu setzen, oder aber man bringt Substanzen in die Räume, welche das Gas absorbiren, z. B. Kalkhydrat (gelöschten Kalk). Weder sehr trocknes noch sehr nasses Kalkhydrat absorbirt das Gas mit so grosser Begierde, als wenn es sich in einem gewissen feuchten Zustande befindet, in welchem es weder staubig trocken noch sehr bemerkbar feucht ist. Man kann das trockne Hydrat sogleich in diesen Zustand versetzen, wenn man es sehr innig mit seinem gleichen Gewichte fein gepulvertem Glaubersalz mischt. Schüttet man etwas von diesem Gemische in einen mit Kohlensäuregas gefüllten Cylinder, so erlischt sehr bald eine brennende Kerze nicht mehr in demselben. Eine Lage dieses Gemisches von einem Zoll Dicke, lässt keine Spur von Kohlensäuregas hindurch gehen und kann sich durch die äusserst schnelle Absorption des Gases auf ohngefähr 90° C. erhitzen. Durch ein, einen Zoll dickes Kissen, das mit dieser Mischung angefüllt ist, kann man ganz bequem athmen und ein solches Kissen ist für Leute anwendbar, welche Räume betreten müssen, in denen sich Kohlensäuregas befindet, z. B. Kohlengruben in denen eine Explosion von schlagenden Wettern stattgefunden hat (Graham). Auch Ammoniakflüssigkeit und Alkalilauge verdichten das Gas sehr schnell.

Das Kohlensäuregas wird beim Erhitzen von 0 bis 100° C. nicht um denselben Betrag ausgedehnt, um welchen die atmosphärische Luft und die anderen nicht coërcibelen Gase ausgedehnt werden; es erleidet eine stärkere Ausdehnung. Magnus fand den Ausdehnungscoëfficienten: 0,369087 und Regnault denselben für constanten Druck: 0,371. Es ist möglich, dass diese abweichende Ausdehnung des Kohlensäuregases in Beziehung steht zu der Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetze, welche das Kohlensäuregas und die coërcibelen Gase im Allge-

meinen zeigen. Nur unter oder bei $^1/_3$ Atmosphärendruck entspricht das Kohlensäuregas genau dem Mariotte'schen Gesetze, das heisst, ist die Verminderung des Volumens des Gases dem Drucke proportional; bei stärkerm Drucke vermindert sich das Volumen beträchtlicher als es dem Gesetzte nach sein müsste. Daher kommt es, dass 1 Vol. Sauerstoffgas, wenn in demselben Kohlenstoff verbrannt wird, bei gewöhnlichem Drucke etwas weniger als 1 Vol. Kohlensäuregas giebt, und daher erhält man das specifische Gewicht des Kohlensäuregases grösser, wenn man es bei 28 Zoll Barometerstand bestimmt, als wenn man es bei $^1/_3$ Atmosphärendruck ermittelt und dann auf jenen Druck reducirt. Nach von Wrede berechnet sich das specifische Gewicht des Kohlensäuregases, bei Benutzung des von Magnus gefundenen Ausdehnungscoëfficienten der Luft: 0,366 und des Kohlensäuregases: 0,369, zu 1,52037 Nach Regnault ist es, bei 224,17^{mm} bestimmt und reducirt auf 0° C. und 760^{mm}: 1,52410. Nimmt man in 1 Vol. Kohlensäuregas, worin 1 Vol. Sauerstoffgas enthalten, $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf an, so wiegt $^1/_2$ Vol. des letztern nach den von Regnault gefundenen specifischen Gewichten für das Kohlensäuregas und Sauerstoffgas: 1,52410 — 1,10563 = 0,41847; 1 Vol. also 0,83694. Daraus berechnet sich das Aequivalent des Kohlenstoffs, wenn man 1 Vol. Kohlenstoffdampf = 1 Aequivalent setzt, zu annähernd 75. Lässt man genau diese Zahl als Aequivalent des Kohlenstoffs gelten, so ist das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfs: 0,8293, das des Kohlensäuregases: 1,52024 (S. 668).

Es ist oben gesagt worden, dass das Kohlensäuregas den Sauerstoff so innig gebunden enthalte, dass ihm derselbe durch die gewöhnlichen brennbaren Körper nicht entzogen werden könne. Aber Kalium und Natrium übertreffen den Kohlenstoff hinsichtlich des Vereinigungsstrebens zum Sauerstoff, sie entziehen dem Kohlensäuregase den Sauerstoff, wenn man sie in einer Kugelröhre in einem Strome des Gases erhitzt; sie verwandeln sich in kohlensaures Kali oder Natron und der Kohlenstoff wird als schwarze Kohle ausgeschieden. Bei der Anwendung von Kalium ist diese Zersetzung, durch welche der Kohlenstoff in der Kohlensäure so schön nachgewiesen werden kann, von Feuererscheinung begleitet. Lässt man Kohlensäuregas über stark glühende Kohlen gehen, so giebt es an diese den Sauerstoff theilweis ab, es verwandelt die Kohle in Kohlenoxydgas und wird selbst zu Kohlenoxydgas (CO_2 und C geben: 2 CO). Lässt man durch Kohlensäuregas anhaltend elektrische Funken schlagen, so erfolgt theilweise Zersetzung in Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur absorbirt ohngefähr das gleiche Volumen Kohlensäuregas (100 Vol. Wasser 106 Vol. Gas) und es hat sich gezeigt, dass das absorbirte Volumen bei einem bis zu 3 Atmosphären verstärktem Drucke annähernd dasselbe bleibt. Da nun das Kohlensäuregas bei 2 Atmosphärendruck ohngefähr die doppelte, bei 3 Atmosphärendruck ohngefähr die dreifache Dichtigkeit besitzt, so enthält Was-

als Wasser, welches unter gewöhnlichem Luftdrucke damit gesättigt ist. Unter einem Drucke von 7 Atmosphären nimmt aber das Wasser, nach Couerbe, nur fünfmal so viel Kohlensäure auf, das heisst, 5 Vol. Kohlensäuregas von gewöhnlicher Dichtigkeit.

Das mit Kohlensäuregas gesättigte Wasser, das sogenannte kohlensaure Wasser (*Aqua carbonata*) hat einen angenehmen säuerlichen Geschmack und färbt Lackmuspapier weinroth. Die Röthung verschwindet aber beim Trockenwerden des Papiers, in Folge der Verflüchtigung der Kohlensäure. Schon beim Stehen an der Luft dunstet das Kohlensäuregas allmälig aus dem Wasser ab, und beim Kochen oder unter der Luftpumpe entweicht das Gas vollständig. Reichlicher noch als von Wasser wird das Kohlensäuregas von Alkohol und Aether absorbirt. 1 Vol. Alkohol nimmt 2,6 Vol., 1 Vol. Aether 2,2 Vol. des Gases auf.

Ist Wasser mit Kohlensäuregas unter erhöhtem Drucke gesättigt worden, so entweicht ein Theil des Gases, sobald der erhöhte Druck aufhört, unter lebhaftem Aufbrausen (Perlen oder Moussiren). War z. B. das Wasser bei 2 Atmosphären mit dem Gase gesättigt, wo es 2 Vol. Gas von gewöhnlicher Dichtigkeit enthält, so entwickelt sich, sobald das Wasser in ein Glas gegossen wird, also unter den Druck nur einer Atmosphäre kommt, 1 Vol. Kohlensäuregas. Die perlenden natürlichen oder künstlichen Mineralwässer (Säuerlinge), z. B. das Selterser Wasser, Vichy; ferner die moussirenden Getränke, der Champagner, das Bier, das Ingwerbier (*ginger beer*) der Engländer, das Sodawasser u. s. w. sind Flüssigkeiten, welche unter erhöhtem Druck mit Kohlensäuregas gesättigt wurden. In die künstlichen Mineralwässer und das Sodawasser wird das Gas mittelst eines Druckapparates gebracht, in den Champagner, das Bier kommt es auf die Weise, dass man die letzte Periode der Gährung (ein Process, bei welchem sich Kohlensäuregas entwickelt, Seite 671) in verschlossenen Gefässen vor sich gehen lässt (siehe unten).

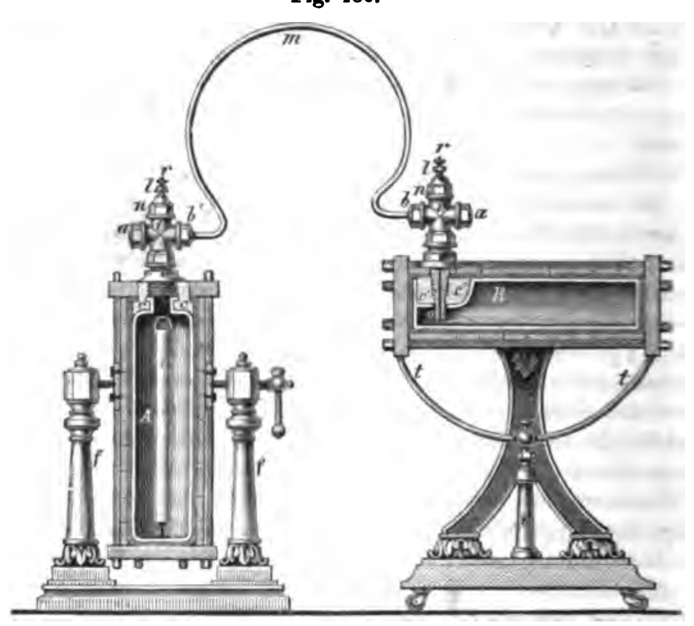
Giesst man kohlensäurehaltiges Wasser in Kalkwasser, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag von unlöslichem neutralem kohlensaurem Kalk, dieser löst sich aber bei vermehrtem Zusatz des Wassers wieder auf, indem löslicher zweifach kohlensaurer Kalk entsteht. Auf diese Weise kann man erkennen ob ein Wasser freie Kohlensäure enthält. Kocht man die so entstandene Lösung des Kalksalzes oder lässt man sie längere Zeit an der Luft stehen, so trübt sie sich, indem Kohlensäuregas entwickelt wird und neutraler kohlensaurer Kalk sich ausscheidet. Das Brunnenwasser enthält häufig zweifach kohlensauren Kalk und die Bildung von Kesselstein oder Pfannenstein, zu welcher dasselbe Veranlassung giebt, ist Folge der erwähnten Zersetzung (Seite 76).

Faraday hat zuerst das Kohlensäuregas zur Flüssigkeit verdichtet, indem er das Gas durch Zusammenbringen von kohlensaurem Ammoniak

und Schwefelsäure in einer starken gebogenen, hermetisch verschlossenen Glasröhre entwickelte. Mittelst eines, auf das gleiche Princip gegründeten Apparats, aus zwei schmiedeeisernen Cylindern bestehend, in deren einem (dem Generator) zweifach hohlensaures Natron durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wurde und in deren anderem (dem Recipient), sich die condensirte Kohlensäure ansammelte, gelang es später Thilorier, grössere Mengen von flüssiger Kohlensäure darzustellen. Fig. 180 zeigt diesen Apparat, wie er von Mareska und Donny modificirt und verbessert ist.

A ist der, beweglich aufgehängte, Generator, ein 5 Zoll weites, 2

Fig. 180.



Fuss hohes cylindrisches Gefäss von Blei, welches mit einer dicht anschliessenden Hülle von Kupfer, dann noch mit starken Bändern von Schmiedeeisen umgeben ist und dessen Böden durch gusseiserne, mittelst schmiedeeiserner Stäbe verbundenen Platten verstärkt sind. Der Recipient *B* hat im Wesentlichen dieselbe Einrichtung. Generator und Recipient können durch die aufgeschraubte kreuzförmige stählerne Vorrichtung, in welcher sich die Schrauben-Ventile (Schrauben-Hähne) befinden. und das kupferne Rohr *m* mit einander in Verbindung gesetzt werden.

Zur Darstellung der flüssigen Kohlensäure werden in den Generator *A*, nachdem der obere Theil abgeschraubt ist, ohngefähr $3^1/_2$ Pfund ($1^3/_4$ Kilogr.) zweifach kohlensaures Natron, 8 Pfund (4 Kilogr.) Wasser von 35 bis 40° C. und 2 Pfund (1 Kilogr.) concentrirte Schwefelsäure

gebracht, die letztere in einem besonderen cylindrischen kupfernen Gefässe, Fig. 181, welches durch den etwa 2 Zoll weiten Hals des Generators hindurch geht. Nachdem der obere Theil aufgeschraubt ist, und die daran befindlichen Schrauben-Ventile sämmtlich geschlossen sind, wird der Generator in eine geneigte Lage gebracht, so dass die in dem kupfernen Gefässe enthaltene Schwefelsäure langsam ausfliesst, dann wird derselbe in anfangs kürzere, später immer stärkere Schwingungen versetzt, um eine vollständige Mischung der eingebrachten Materialien zu bewerkstelligen. Nach 10 Minuten ist die Zersetzung beendet. Um nun die im Generator zum grössten Theil in flüssigem Zustande befindliche comprimirte Kohlensäure in den Recipienten zu bringen, setzt man die beiden Enden der kupfernen Röhre *m*, mittelst der Schraubenkapseln *b* und *b'*, in die kreuzförmigen Vorrichtungen des Generators und Recipienten ein, öffnet darauf das Schraubenventil *lr* an dem letzteren und dann das an dem ersteren. Da die Temperatur der Flüssigkeit im Generator nicht unter 30° C. ist, wobei die Spannkraft der verdichteten Kohlensäure etwa 75 Atmosphären beträgt, der Recipient aber die mittlere Temperatur von 15° C. hat, wobei die Spannkraft der Kohlensäure nicht über 50 Atmosphären hinausgeht, so muss die Destillation bei der Differenz von 75 — 50, also bei 25 Atmosphärendruck sehr rasch erfolgen. In der That ist nicht mehr als eine Minute erforderlich, um die flüssige Kohlensäure aus dem Generator in den Recipienten übergehen zu lassen. Nachdem das Ventil des Recipienten geschlossen, wird der Generator entleert und mit einer neuen Mischung beschickt und die condensirte Kohlensäure wieder in den Recipienten destillirt. Diese Operation wiederholt man 5 bis 6 Mal, wonach sich im Recipienten etwa 2 Litre flüssige Kohlensäure befinden (Chemisches Wörterbuch: Artikel Kohlensäure, wo Apparat und Verfahren sehr genau und vollständig beschrieben sind) *).

Fig. 181.

Während in dem eben beschriebenen Apparate die flüssige Kohlensäure dadurch erzeugt wird, dass man in einem Gefässe auf einmal eine viel grössere Menge Kohlensäure entwickelt, als darin in gasförmigem

*) Die Redaction des Wörterbuchs macht die treffende Bemerkung, dass es sehr zweckmässig sein werde, den Recipienten, ehe er mit dem Generator in Verbindung gesetzt werde, luftleer zu machen (oder mit Kohlensäuregas zu füllen) und aus dem Generator, nach dessen Füllung, ebenfalls die Luft auszupumpen oder durch momentanes Oeffnen des Schraubenhahns von dem Kohlensäuregas austreiben zu lassen. Jedenfalls muss das Vorhandensein von Luft, eines nicht comprimirbaren Gases, die Verdichtung des Kohlensäuregases erschweren und die Gefahr steigern. Uebrigens halten Mareska und Donny den Apparat für gefahrlos, er widersteht, nach der Berechnung einem Drucke von 1200 Atmosphären und die Kohlensäure übt darin in Wirklichkeit nicht einen Druck von 100 Atmosphären aus.

Zustande enthalten sein kann, bewirkt Natterer die Verdichtung des Kohlensäuregas auf die Weise, dass er das trockne Gas mittelst einer Druckpumpe nach und nach in ein Gefäss von Schmiedeeisen einpumpt (Journal für praktische Chemie, Bd. 35, Seite 169. Chemisches Wörterbuch a. o. a. O.)

Die flüssige Kohlensäure ist farblos, durchsichtig, leicht beweglich wie Wasser, das Licht weniger stark brechend als dieses. Ihr specifisches Gewicht ist nach Thilorier bei 0° C.: 0,830. Sie dehnt sich beim Erwärmen auf bemerkenswerthe Weise aus, ihre Ausdehnung ist nämlich weit bedeutender als die der Gase, 20 Vol. flüssige Säure von 0° werden zu 29 Vol. bei + 30° C. und ihr specifisches Gewicht vermindert sich von 0,900 auf 0,600 beim Erwärmen von — 20° C. auf + 30° C., so dass 100 Vol. von — 20° 150 Vol. von + 30° geben (Thilorier). Mitchell fand das specifische Gewicht bei 0° C.: 0,93, bei 30° C.: 0,7385, was eine etwas geringere Ausdehnung anzeigt.

Ueber die Spannkraft der flüssigen Kohlensäure sind zahlreiche Angaben vorhanden. Nach Thilorier übt der Dampf der flüssigen Kohlensäure bei — 20° C. einen Druck von 26 Atmosphären und bei + 30 C. einen Druck von 26 Atmosphären aus. Von Faraday, Mareska und Donny sind die folgenden Tabellen über die Spannkraft gegeben:

Faraday.		Mareska und Donny.	
Temperatur.	Spannkraft in Atmosphären.	Temperatur.	Spannkraft in Atmosphären.
— 59,4° C.	4,6	— 20° C.	23,6
— 48,8	7,7	— 15	25,3
— 36,6	12,5	— 10	27,5
— 30,5	15,4	0	36
— 26,1	17,8	+ 6,3	42
— 20,0	21,5	+ 10	46
— 15,0	24,7	+ 15,5	52
— 12,2	26,8	+ 19	57
— 9,4	29,1	+ 23,5	63
— 5,0	33,1	+ 27	68
— 0,0	38,5	+ 30,7	74
		+ 34,5	80.

Von Wasser wird die flüssige Kohlensäure in nur geringer Menge aufgelöst, der nicht gelöste Theil schwimmt auf dem Wasser. Mit Alkohol, Aether, Steinöl, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff lässt sie sich in jedem Verhältnisse mischen, nicht aber mit fetten Oelen.

Thilorier entdeckte, dass die Kohlensäure auch starr erhalten werden könne. Die Erstarrung wird durch die ausserordentliche Kälte (Wärmebindung) herbeigeführt, welche beim Verdunsten der flüssigen Kohlensäure entsteht. Hält man die Kugel eines Weingeistthermometers in einen

Strahl flüssiger Kohlensäure, so zeigt das Thermometer, nach Thilorier, eine Temperatur von — 90° C. Um starre Kohlensäure zu erhalten, lässt man die flüssige Säure aus dem Recipienten durch eine enge Röhre in ein trocknes Gefäss, einen Kolben oder eine Büchse treten, in denen ein Theil derselben durch Verdunstung eines anderen Theils gefriert. Natterer hat dazu eine besondere Vorrichtung construirt.

Die starre Kohlensäure tritt als lockere weisse, dem Schnee ähnliche Masse auf, welche sich zusammendrücken lässt und dann zusammengeballtem Schnee gleicht. Sie verdunstet weit weniger rasch als die flüssige Säure, sowohl weil sie kälter ist, als auch wegen ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und weil sie auch die Schmelzwärme aufnehmen muss. Nach Mitchell bedürfen 20 Grammen der starren Säure, im zusammengedrückten Zustande bei + 25° C. 8½ Stunden, um vollständig zu verdunsten, und wickelt man sie in Baumwolle, so ist noch mehr Zeit erforderlich. Berührt man die starre Säure auf einer glatten Fläche mit dem Finger, so gleitet sie schnell fort, wie vom Winde getragen. In lockerem Zustande auf die Hand gebracht, erzeugt sie nicht das Gefühl grosser Kälte, weil sie gleichsam auf einer Schicht Kohlensäuregas schwimmt, welche die innige Berührung mit der Haut hindert (Leidenfrost's Versuch); drückt man sie aber auf die Haut, so entsteht eine weisse Blase und nachher eine Wunde, ganz so als ob man sich verbrannt hätte. Nach Mitchell liegt der Schmelzpunkt derselben bei — 65° C., nach Faraday bei — 57° und ihre Spannkraft beträgt dabei, nach Faraday, 5,3 Atmosphären. Dies ist eine für einen starren Körper bemerkenswerthe starke Spannkraft und wenn man unter dem Siedepunkt die Temperatur versteht, bei welcher die Spannkraft des Dampfes der Körper 1 Atmosphäre beträgt, so liegt der Siedepunkt der starren Kohlensäure weit niedriger als der Schmelzpunkt derselben (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 156). Faraday giebt folgende Tabelle über die Spannkraft der starren Kohlensäure:

Temperatur.	Spannkraft in Atmosphären.
— 57° C.	5,33
— 59,4	4,6
— 63,9	3,6
— 70,5	2,28
— 77,2	1,36
— 99,4	1,14.

Nach dieser Tabelle würde der Siedepunkt noch unter — 99° C. liegen. Regnault umgab das Gefäss eines Luftthermometers mit starrer Kohlensäure und liess diese an der Luft verdampfen, die Temperatur sank dabei auf — 78° C. herab, welche Temperatur Regnault für den

Siedepunkt der Säure nimmt (Pogg. Annalen, Bd. 77, Seite 107). Pouillet hat fast genau dieselbe Zahl, nämlich — 79° C. gefunden, während Thilorier angiebt, dass durch die Verdunstung der starren Kohlensäure eine Temperatur von — 95 bis — 98 hervorgebracht werden könne und Mitchell, dass dadurch die Temperatur bei einer Lufttemperatur von + 30° C. auf — 89° C. und im luftleeren Raume auf — 97° C. herabsinke.

Mit ein wenig Aether vermischt, bildet die starre Kohlensäure eine breiartige Masse, welche wegen der besseren Wärmeleitungsfähigkeit rascher verdampft als die starre Säure allein. Eine solche Mischung ist deshalb ein treffliches Mittel um sehr niedere Temperaturen hervorzubringen. Quecksilber gefriert in derselben äusserst leicht und selbst flüssige Kohlensäure kommt darin zum Erstarren, wenn man eine Glasröhre mit der flüssigen Säure durch diese Mischung erkältet. Mitchell giebt an, dass die auf diese Weise zum Erstarren gebrachte Kohlensäure weiss, undurchsichtig sei, während Faraday die in einer Röhre erstarrte Säure als einen vollkommen durchsichtigen eisähnlichen Körper beschreibt.

Die Kohlensäure bildet mit Basen die Classe der Kohlensäure-Salze. Für die neutralen werden diejenigen gehalten, in denen der Sauerstoffgehalt der Säure das Zweifache vom Sauerstoffgehalt der Base beträgt, welche also auf 1 Aequivalent einer Base von der Formel RO, 1 Aeq. der Säure enthalten. Nur die neutralen Alkalisalze sind löslich in Wasser, alle übrigen neutralen Salze der Kohlensäure sind unlöslich, oder doch sehr wenig löslich, und können deshalb durch Wechselzersetzung der aufgelösten kohlensauren Alkalien mit den Lösungen der betreffenden Salze dargestellt werden. Giebt man z. B. zu einer Lösung von salpetersaurem Kalk eine Lösung von kohlensaurem Alkali, so fällt kohlensaurer Kalk nieder. Die sauren Kohlensäure-Salze sind sämmtlich leicht löslich.

Die Kohlensäure ist eine äusserst schwache Säure, die neutralen kohlensauren Alkalien zeigen deshalb noch eine stark alkalische Reaction und ihre Salze werden deshalb von fast allen Säuren unter Aufbrausen zerlegt, was im Allgemeinen ein Erkennungsmittel derselben ist. Die Ursache dieser Zersetzung ihrer Salze ist sicher mit der Umstand, dass sie, abgeschieden, als Gas entweicht, daher nicht mehr wirken kann, vielleicht auch der Umstand, dass es kein Hydrat derselben giebt. Ein Hydrat der Kohlensäure kann aber in den zweifach kohlensauren Alkalien angenommen werden, welche Doppelsalze von kohlensauren Alkalien und kohlensaurem Wasser sind; das Natronsalz z. B. $NaO, CO_2 + HO, CO_2$. Wenn das Hydrat für sich bestehen könnte, so würde es wahrscheinlich der krystallisirten kohlensauren Magnesia analog zusammengesetzt sein, nämlich 3 Aeq. Wasser enthalten, da die Magnesiasalze die meiste Aehnlichkeit mit den Säurehydraten, den Salzen des Wassers haben.

Die zweifach Kohlensäure-Salze entlassen sämmtlich ein Aequivalent

weg, aber die neutralen Kohlensäure-Salze der Alkalien halten die Kohlensäure auch bei der höchsten Temperatur zurück. Mit Kohle geglüht, geben die Kohlensäure-Salze, welche die Kohlensäure entlassen, Kohlenoxydgas.

Von der manchfachen Anwendung des Kohlensäuregases ist im Allgemeinen schon im Vorhergehenden die Rede gewesen. Es wird zur Fabrikation von Bleiweiss und anderen Kohlensäure-Salzen benutzt (Seite 673), dient in den Rübenzuckerfabriken zur Entfernung des Kalks aus dem geläuterten Zuckersafte und zur Anfertigung der künstlichen Mineralwässer.

Die Bereitung der künstlichen Mineralwässer ist vorzüglich durch Struve in Dresden zur Bedeutung gekommen und sie hat sich im Laufe der Zeit so verbreitet, dass jetzt in fast allen grösseren Städten Anstalten dazu angetroffen werden. Namentlich ist es das Selterser Wasser, welches in enormen Quantitäten fabricirt wird. Es kann hier nicht der Ort sein, den Gegenstand speciell zu besprechen, das heisst, auseinander zu setzen, auf welchem Wege das Hauptziel: die künstlichen Wässer den natürlichen möglichst ähnlich herzustellen, zu erreichen ist, nur die kurze Beschreibung des sinnreich construirten einfachen Apparats, durch den das Kohlensäuregas in die Wässer gebracht wird, mag hier eine Stelle finden. Fig. 182 (s. f. S) zeigt diesen Apparat, wie er in der Anstalt des Hofapothekers Mackensen in Braunschweig in Anwendung sich befindet *).

Der Tisch *A* trägt die Theile des Apparats, welche zur Entwickelung des Kohlensäuregases und zum Waschen des Gases dienen. *B* ist der Kohlensäuregenerator; er wird durch die, mit einer Schraube zu verschliessende Oeffnung *b*, mit gepulverter Kreide oder Magnesit und der nöthigen Menge Wasser gefüllt. *C* ist der Behälter für die concentrirte Schwefelsäure, welche man nach Belieben, mittelst eines Stöpselventils, in *B* fliessen lassen kann, um das Kohlensäure-Salz zu zersetzen. *C* steht mit *B* auf die Weise in Verbindung, dass darin der Druck gleich stark ist, wie in *B*. *E* ist das durch eine Stopfbüchse gehende Rührwerk; *Hh* ist das Rohr zum Ablassen des Inhalts aus *B*.

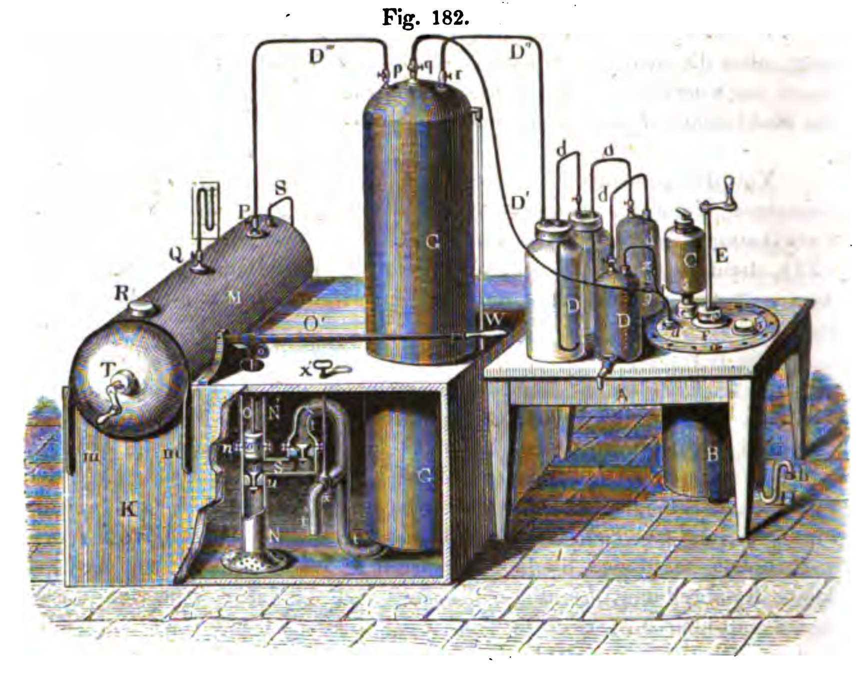
Das in *B* entwickelte Kohlensäuregas entweicht durch das Rohr *d'*, welches sich in 2 Arme theilt, die durch die Hähne *g* und *z* geschlossen werden können. Ist *g* geschlossen, so geht das Gas, wie man sieht, durch die Waschgefässe *D d d d d D*, aus verzinntem Kupfer oder starkem Glas, und tritt dann durch das Rohr *D''*, bei geöffnetem Hahn *r* in den Gasbehälter *G G*. Es versteht sich von selbst, dass man die Luft aus dem Ge-

---

*) Vergleiche im chemischen Wörterbuche den Artikel: Mineralwässer, von Blume, Chemiker an der genannten Anstalt.

nerator und den Waschflaschen durch das Kohlensäuregas verdrängen

Fig. 182.



lässt, ehe man das Rohr D'' mit dem Gasbehälter verbindet, im Fall nicht schon der ganze Apparat mit Kohlensäuregas gefüllt ist.

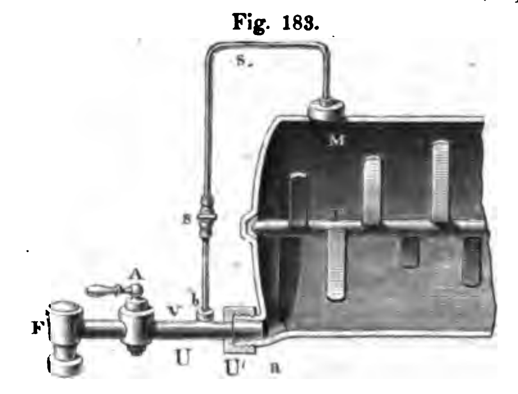
Der Gasbehälter *G G* ist ein, oben und unten gewölbter Cylinder aus starkem, innen verzinntem Kupferblech, ohngefähr 6 Fuss lang und 1 bis $1^1/_2$ Fuss im Durchmesser haltend und mit einem Wasserstandszeiger versehen. Er steht mit seinem untern Theile in einem Wasserbehälter, einem Kasten aus dicken eichenen Brettern zusammengefügt und mit verzinntem Kupferblech ausgeschlagen. Mittelst einer Druckpumpe, deren Einrichtung aus der Abbildung ersichtlich, wird der Gasbehälter, bei geschlossenem Hahne $x\ x'$ im Wasserbehälter, vor der Entwickelung der Kohlensäure, ganz mit Wasser gefüllt, wobei man der darin enthaltenen Luft aber einen Ausweg gestattet, jedoch natürlich nicht durch die Röhren D'' und D', wo sie in den Kohlensäureapparat gedrängt werden würde, sondern durch D''', bei geöffnetem Hahne *p*, wo sie in den liegenden Cylinder *M* tritt, aus dem sie durch die Oeffnung *R* entweichen kann. Ist eine der drei Röhren noch nicht mit dem Gasbehälter in Verbindung gesetzt, so lässt man die Luft aus der Oeffnung für diese Röhre entweichen.

Nachdem der Gasbehälter *G G* mittelst der Druckpumpe völlig mit Wasser gefüllt ist, kann zur Füllung desselben mit Kohlensäuregas ge-

nun lebhaft im Generator *B* entwickelt. Das eintretende Gas drängt das Wasser aus dem Gasbehälter durch das Rohr *t t''* in den Wasserkasten zurück und wenn aus dieser Röhre, durch das Wasser hindurch, Gasblasen an die Oberfläche kommen, ist der Gasbehälter völlig mit Kohlensäuregas gefüllt. Werden dann die Hähne *r* und *x x'* geschlossen und wird hierauf die Druckpumpe wieder in Thätigkeit gesetzt, so wird das Kohlensäuregas im Gasbehälter durch das von unten eindringende Wasser comprimirt. Kennt man den Rauminhalt des Gasbehälters und ist der Wasserstandszeiger graduirt, so lässt sich aus der Volumverminderung des Gases der Druck, der Grad der Verdichtung erkennen. Wird z. B. der Gasbehälter zur Hälfte voll Wasser gepumpt, so befindet sich das Gas über dem Wasser unter einem Drucke von 2 Atmosphären. Eine bemerkenswerthe Absorption des Gases vom Wasser findet nicht Statt, weil das Wasser nicht mit dem Gase durchgerührt wird, was unerlässlich, wenn Absorption erfolgen soll. Der Hahn *q*, welcher den Gasbehälter mit dem Generator *B* in Verbindung setzt, wird geöffnet, wenn letzterer entleert werden soll.

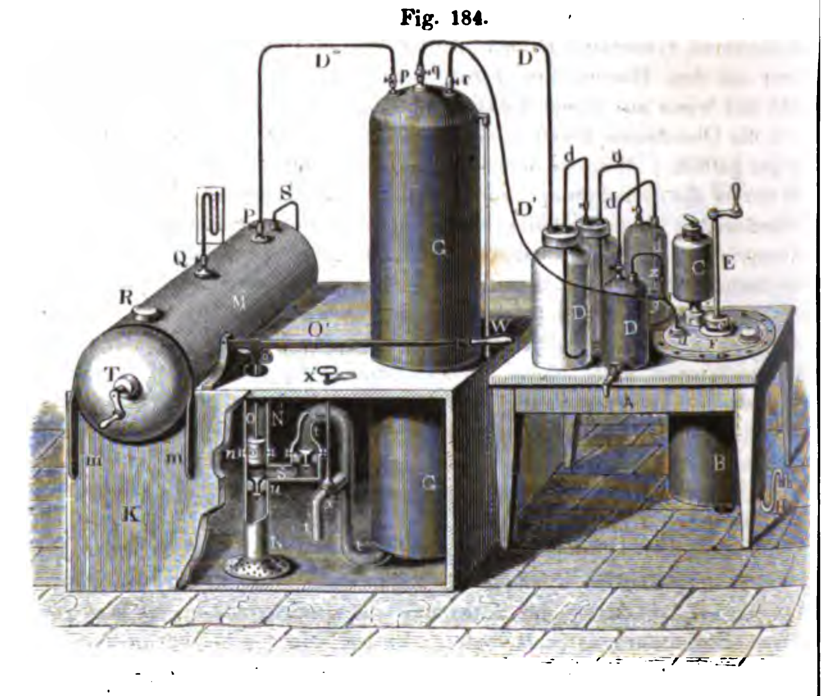
Der dritte Haupttheil des Apparats ist der liegende Cylinder *M*, das Mischungsgefäss, in welchem die eigentliche Darstellung des Mineralwassers, die Auflösung der Salze und die Imprägnation des Wassers mit dem Kohlensäuregas Statt findet. Er ist, wie der Gasbehälter, aus starkem, verzinnten Kupferbleche angefertigt und seine Capacität ist so, dass er von 150 bis 200 Pfund Wasser ohngefähr bis zu $^3/_4$ angefüllt wird. Durch seine Längenachse geht ein, in einer Stopfbüchse sich bewegender Rührer *T*, durch den man die innige Vermischung des Wassers mit dem Kohlensäuregas bewerkstelligt. *R* ist eine mit einer Schraube zu veschliessende Oeffnung zum Einbringen der Salzlösungen u. s. w. und zum Entweichen der Luft (für welchen letztern Zweck auch wohl noch ein besonderer Lufthahn vorhanden), *Q* ist ein Manometer, um den Druck des Gases über dem Wasser zu erkennen, *P* ist der zu der Röhre *D'''* gehörende Hahn, durch welchen das comprimirte Gas aus dem Gasbehälter eintritt. *S* ist ein dünnes Rohr, welches mit dem Abzapfrohre in Verbindung steht, wie es die Fig. 183 zeigt; es wird davon weiter unten die Rede sein.

Fig. 183.



Das Mischungsgefäss *M* wird, durch *R*, ganz mit destillirtem Wasser angefüllt, wobei man die letzten, an der Wand haftenden Luftbläs-

Fig. 184.



chen durch vorsichtiges Bewegen des Rührers entfernt, dann wird *R* durch Aufschrauben der Kapsel geschlossen. Nunmehr öffnet man die Hähne *p* und *P*, um das in *M* enthaltene Wasser unter denselben Druck zu bringen, in welchem sich das auf etwa $^1/_5$ seines Volumens zusammengepresste Kohlensäuregas im Gasbehälter befindet. Durch diesen Druck lässt man einen Theil des Wassers aus *M* durch den vorsichtig geöffneten Abzapfhahn austreiben, wobei der kleine Hahn *s* an *S* (Fig. 183) geschlossen sein muss. Da die Capacität von *M* bekannt ist, so weiss man wie viel Wasser abfliessen muss, um ein bestimmtes Gewicht des Wassers in *M* zu behalten, nämlich das Gewicht für welches die festen Bestandtheile des Mineralwassers berechnet und abgewogen sind.

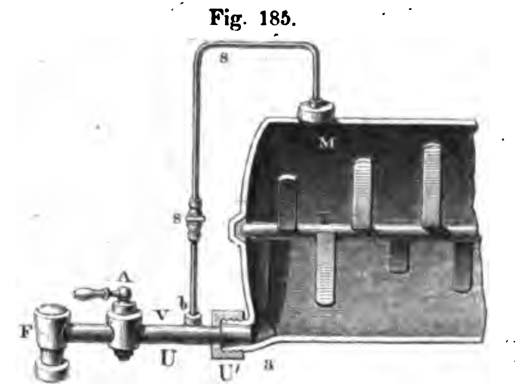
Man sättigt nun das in *M* zurückgebliebene Wasser unter einem Drucke von etwa $1^1/_2$ bis 2 Atmosphären, mit Hülfe des Rührers, mit Kohlensäuregas, indem man, wenn nöthig, den erforderlichen Druck, von Zeit zu Zeit durch Einpumpen von Wasser in den Gasbehälter *G* herstellt. Das Manometer leitet hierbei. Nachdem die Sättigung bewerkstelligt, schliesst man den Hahn *P* und öffnet man *R*, um die über dem Wasser befindliche Kohlensäure entweichen zu lassen, bringt dann

mit Kohlensäure unter dem beabsichtigten Drucke durch Drehen des Rührers.

Der grosse Vorzug, welchen der eben beschriebene Apparat vor denjenigen Apparaten hat, in denen die gewaschene Kohlensäure in einem Gasometer aufgesammelt und aus diesem durch eine Druckpumpe geholt und in das Wasser gepumpt wird, ist der, dass bei ihm die gewaschene Kohlensäure, vor ihrer Verwendung, mit keinem andern Körper in Berührung kommt, als mit der Oberfläche des sie comprimirenden reinen Wassers in *G*, während bei den anderen Apparaten das Wasser sowohl als die Kohlensäure die Ventile der Pumpenstiefel zu passiren haben und dadurch leicht einen unangenehmen Geruch und Geschmack erhalten.

Es ist klar, dass ein grosser Theil der absorbirten Kohlensäure aus dem Wasser entweichen würde, wenn man dasselbe durch einen gewöhnlichen Hahn aus dem Cylinder *M*, dem Mischgefässe, auf Flaschen abziehen wollte. Es würde moussirend aus dem geöffneten Hahn ausfliessen, wie es der Fall, wenn das Wasser, wie in Kurgärten, sogleich getrunken wird. Um das Wasser ohne Verlust an Kohlensäuregas auf Flaschen zu füllen, befindet sich an *M* die in Fig. 185 gezeichnete Vor-

Fig. 185.

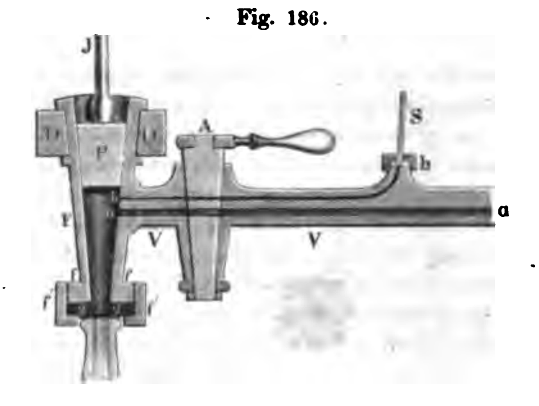


richtung zum Abzapfen. Das Abflussrohr *V* ist von Messing mit starken Wänden. Der zum Ausfliessen der Wasser bestimmte Kanal *a* (siehe umstehend Fig. 186) hat etwa $1/3$ Zoll Durchmesser im Lichten. Oberhalb dieses Kanals ist die messingene Wand der Länge nach durchbohrt, und diese Durchbohrung *b* mündet in die vom Mischgefässe *M* ausgehende

*) Würde es, um keinen Verlust an Kohlensäure zu erleiden, wenigstens in manchen Fällen, nicht gerathener sein, die Ingredienzien vor der Sättigung des Wassers mit Kohlensäuregas, in das noch ganz volle Mischgefäss zu bringen? Oder ist die Entfernung der Kohlensäure über dem Wasser erforderlich, weil sie die Luft des Wassers und die letzten Spuren der Luft des Apparats enthält?

enge Röhre S (Fig. 186). Der Hahn der Röhre V ist ebenfalls zweimal durchbohrt (Fig. 187) und zwar so, dass die beiden Oeffnungen ge-

Fig. 186. Fig. 187.



nau den beiden Kanälen a und b entsprechen. Wird nun an die Ausflussöffnung F des Rohrs V die Mündung einer Flasche, gegen die darin liegende Scheibe von vulcanisirtem Kautschuk stark gedrückt und der Hahn A geöffnet, so setzt sich natürlich die Luft der Flasche mit dem Gase in M, in Rücksicht auf den Druck, ins Gleichgewicht, da eine Verbindung der Flasche mit dem Gasraume in M, durch die obere enge Durchbohrung des Rohres V, die obere enge Durchbohrung des Hahnes A und die Röhre S, stattfindet. Das in die Flasche fliessende Wasser treibt auf diesem Wege die Luft aus der Flasche in den Gasraum von M und es kommt in diesen Raum die für die Absorption der Kohlensäure so nachtheilige atmosphärische Luft. Dies darf nicht sein; die Flaschen müssen daher vor der Füllung mit Wasser mit reinem Kohlensäuregas gefüllt werden. Da sich dies Kohlensäuregas in den Flaschen nur unter gewöhnlichem Drucke, unter dem Drucke einer Atmosphäre befindet, so wird natürlich der Druck im Gasraume von M abnehmen, sobald die Flaschen mit demselben, auf eben beschriebene Weise, in Verbindung gebracht werden und in Folge davon würde ein Theil, wenn auch ein kleiner Theil, Kohlensäure aus dem Wasser entweichen. Um dies zu verhüten, bewerkstelligt man das Abzapfen, die Füllung der Flaschen, unter stärkerem Druck, als dem, unter welchem das Wasser mit Kohlensäuregas gesättigt ist. Ist z. B. das Wasser im M unter 2 bis $2^1/_2$ Atmosphären mit Kohlensäure imprägnirt, so zieht man es unter einem Drucke von 3 bis 4 Atmosphären ab, indem man in den Gasraum von M durch die Druckpumpe noch so viel Kohlensäuregas einpumpt, dass das Manometer einen Druck von etwas 3 bis 4 Atmosphären zeigt. Dieses Uebermaass an Kohlensäuregas wird von dem Wasser, so lange dasselbe ruhig steht, nicht absorbirt, sondern übt einen Druck auf seine Oberfläche aus, welcher das Entweichen des Gases aus dem Wasser, in Folge des besprochenen Umstandes verhindert. In dem Maasse als dieser stärkere Druck während des Abzapfens sich vermindert, muss derselbe natürlich von Zeit zu Zeit wieder hergestellt werden.

nicht stattfindet; man hat indess Vorrichtungen, durch welche das Verkorken bewerkstelligt wird, während die Flaschen noch gegen den Kautschukring von *F* angedrückt sind. *F* ist dann oben offen und stellt einen, sehr allmälig nach unten sich verjüngenden Conus dar. Vor dem Anpressen der Flasche an *F* wird dann, durch einen besondern Stempel, ein in Wasserdampf erweichter Kork von oben bis über die enge Durchbohrung des Hahnes *A* eingedrückt und dadurch die obere Oeffnung von *F* geschlossen, wie es Fig. 186 zeigt; ist dann die Flasche mit Wasser gefüllt, so drückt derselbe Stempel den Kork in die Mündung der Flasche. Die auf die eine oder andere Weise verkorkten Flaschen werden verbunden und sie werden liegend aufbewahrt, damit der Kork stets mit Flüssigkeit bedeckt ist.

Es versteht sich von selbst, dass in dem beschriebenen Apparate ausser künstlichen moussirenden Mineralwässern, auch andere moussirende Getränke, z. B. Sodawasser (eine moussirende Lösung von zweifach kohlensaurem Natron), moussirende Weine, moussirende Limonade dargestellt werden können.

Die ausserordentliche Beliebtheit der moussirenden Getränke hat veranlasst, kleine transportable Apparate zu construiren, in denen sich Jedermann diese Getränke selbst bereiten kann. Fig. 188 zeigt das Aeussere eines solchen Apparats, Fig. 189 den Durchschnitt desselben. Eine stein-

Fig. 188.



Fig. 189.



zeugene Flasche ist durch den Zwischenboden *A* in zwei Abtheilungen,

eine untere kleinere *B*, eine obere grössere *C* getheilt. Die untere fasst ohngefähr 1/4 bis 1/2 Pfund Wasser, die obere 1 1/4 bis 2 1/2 Preuss. Quart. (3 bis 6 Pfund) Wasser, ohne ganz davon gefüllt zu werden. Die untere Abtheilung ist der Kohlensäuregenerator, sie wird durch die Oeffnung b, welche mit einem zinnernen Schraubenstöpsel verschlossen werden kann, gefüllt. Die obere Abtheilung dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, welche darin mit Kohlensäure imprägnirt werden soll, sie ist durch die zinnerne, aufgeschraubte Vorrichtung zum Abzapfen der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit geschlossen. Der Zwischenboden *A* ist bei *a* durch einige feine Oeffnungen (Haarröhrchen-Oeffnungen) durchbohrt, durch welche das in der untern Abtheilung *B* entwickelte Kohlensäuregas in die, in der oberen Abtheilung *C* befindliche Flüssigkeit gelangt.

Fig. 190.

Die Vorrichtung zum Abzapfen der Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus einem, mit einem Kautschukringe belegten Ventile, das durch eine stark federnde Spirale gegen die Oeffnung der Röhre gepresst wird, durch welche der in *C* enthaltenen Flüssigkeit der Eintritt in die urnenförmige Erweiterung und in die von dieser schräg herabgehende Abflussröhre gestattet ist. Drückt man oben auf den Knopf des Stiftes, welcher an dem Ventile sitzt, so wird die Feder zurückgedrängt, jene Oeffnung also frei.

Soll der Apparat beschickt werden, so schraubt man die zinnerne Ventil-Vorrichtung ab, füllt die Abtheilung *C* mit Wasser oder der Flüssigkeit, welche mit Kohlensäuregas imprägnirt werden soll, und giesst davon ohngefähr eine Obertasse voll wieder aus. Nachdem die Ventil-Vorrichtung wieder aufgeschraubt ist, giesst man in *B* etwa eine Obertasse voll Wasser, — wobei man natürlich den Apparat schräg hält, — schüttet die erforderliche Menge doppelt kohlensauren Natrons und darauf Weinsäure in Krystallen ein, verschliesst sogleich die Oeffnung durch die Schraube und lässt nun den Apparat einige Stunden aufrecht stehen. Die aus dem doppelt kohlensauren Natron durch die Weinsäure entwickelte Kohlensäure geht durch die Haarröhrchen hindurch, wird zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt, und sammelt sich zum anderen Theil über derselben in comprimirtem Zustande an. Durch öfteres Bewegen des Apparats befördert man die Absorption des Gases. Wird nun das Ventil, wie oben angegeben, durch Drücken auf den Knopf geöffnet, so treibt das comprimirte Gas die Flüssigkeit in die urnenförmige Erweiterung und von da aus dem Abflussrohre heraus. Wenn man, nach dem Einbringen der Materialien zur Kohlensäureentwickelung in *B*, den oberen zinnernen Aufsatz auf *C* für

einige Augenblicke löst, so kann die über der Flüssigkeit in *C* stehende atmosphärische Luft entweichen, und es findet sich dann, nachdem der Apparat wieder völlig verschlossen worden, nur Kohlensäuregas über der Flüssigkeit oder doch nur eine geringe Menge von der immer nachtheiligen Luft.

Der Apparat ist stets mit einiger Vorsicht zu behandeln, namentlich ist dahin zu sehen, dass die Haarröhrchen nicht verstopft sind und dass nicht eine ungebührlich grosse Menge der Kohlensäure-Materialien in *B* gebracht werde. Sind die Haarröhrchen verstopft, so findet das entwickelte Kohlensäuregas keinen Ausweg und der Apparat kann zertrümmert werden, und eben so kann eine Zertrümmerung desselben erfolgen, wenn durch eine zu grosse Menge von Kohlensäuregas ein zu starker Druck ausgeübt wird. Man erkennt, dass die Haarröhrchen offen sind, wenn man durch den offenen Apparat hindurch blasen kann, und wenn lauwarmes Wasser aus der obern Abtheilung in die untere hindurchsickert. Sollten sich die Haarröhrchen verstopft zeigen, so lassen sie sich meistens durch Eingiessen von etwas Essig in die oberere Abtheilung des Apparats wieder öffnen. Das doppelt kohlensaure Natron und die Weinsäure pflegen in dem Verhältnisse von 8 : 7 angewandt zu werden, und man nimmt von der letzteren auf jedes Pfund der mit Kohlensäure zu sättigenden Flüssigkeit 165 Gran das ist 10 Gramme. Meistentheils belehrt auch die den Apparaten beigegebene Gebrauchsanweisung über die Menge der Ingredienzien zur Entwickelung der Kohlensäure*).

Anstatt dass die beiden Abtheilungen des Apparats durch Haarröhrchen mit einander in Verbindung stehen, findet man sie auch wohl durch einen engen Kanal in Verbindung gesetzt, der von der untern Abtheilung aus (und zwar von dicht unter dem Scheideboden ab) bis über die Flüssigkeit in der oberen Abtheilung, in der Wand des Apparats hinläuft. Das in der unteren Abtheilung entwickelte Kohlensäuregas tritt dann durch diesen Kanal über die Flüssigkeit in die obere Abtheilung und muss durch häufiges Bewegen des Apparats zur Absorption gebracht werden.

Auch das bekannte Brausepulver ist eine Mischung, welche wegen der bedeutenden Kohlensäure-Entwickelung Anwendung erleidet, die sie, in Wasser gebracht, veranlasst. Vermengt man 8 Theile fein zerriebenes, vollkommen lufttrockenes doppelt kohlensaures Natron und 5 Theile ebenfalls fein zerriebene und völlig ausgetrocknete Weinsäure in einer trockenen Reibschale, so findet keine Wechselwirkung statt; schüttet man aber einen gehäuften Theelöffel von diesem Gemenge in ein trockenes Glas und füllt man das Glas durch schnelles Eingiessen mit kaltem Brunnenwasser, so erfolgt Zersetzung und es entsteht eine stark moussirende Lösung von weinsaurem und doppelt kohlensaurem Natron, welche während des Moussirens rasch getrunken wird. Dies ist die bequemste An-

*) 3,235 Grme. Weinsäure (53 Gran) machen 1000 CC. Kohlensäuregas von 12° C. frei.

wendungsweise des Brausepulvers; sie erfordert die Materialien völlig trocken und die Aufbewahrung an einem trocknen Orte. Sehr häufig werden die Materialien zum Brausepulver, in entsprechender Dosis, getrennt in Papierkapseln dispensirt; das doppelt kohlensaure Natron (24 Gran) in einer weissen Kapsel, die Weinsäure (15 Gran) in einer blauen Kapsel. Löst man den Inhalt jeder Kapsel in einem halben Glase kalten Wassers und giesst man die Flüssigkeiten zusammen, so erhält man das moussirende Getränk.

Bei dem angegebenen Verhältnisse der Materialien, welches ich aus langer Erfahrung als das beste empfehlen kann, ist das doppelt kohlensaure Natron überwiegend, das heisst, ist mehr von diesem Salze vorhanden, als durch die Weinsäure zerlegt werden kann. So muss es sein, wenn das Brausepulver seinen Zweck, den Verdauungsprocess zu fördern und säuretilgend zu wirken, erfüllen soll. Brausepulver mit Ueberschuss an Säure ist dem Magen nicht zuträglich.

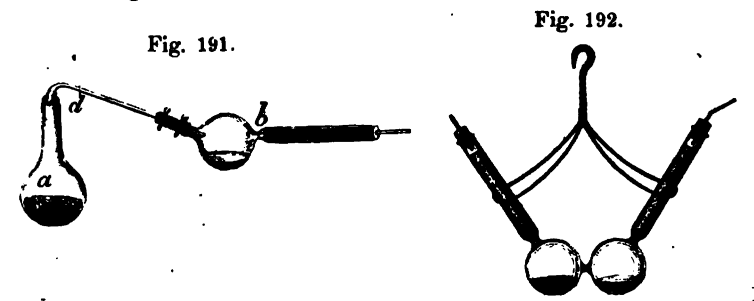
Schüttet man in eine Champagnerflasche, die mit kaltem Brunnenwasser gefüllt ist, 180 Gran (11 Grm.) doppelt kohlensaures Natron und 120 Gran (7,3 Grm.) Weinsäure in Krystallen und verkorkt man die Flasche sogleich, so erhält man eine Art Sodawasser, eine unter erhöhtem Drucke mit Kohlensäuregas gesättigte, also stark moussirende Flüssigkeit. Man erkennt leicht, wodurch sich im Wesentlichen diese Flüssigkeit (und das Brausepulver in seiner Anwendung überhaupt) von den in den oben beschriebenen Apparaten dargestellten kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten unterscheidet. Es findet sich darin die ganze Menge des abführend wirkenden weinsauren Natrons, durch dessen Bildung die Entwickelung der Kohlensäure veranlasst wird. In manchen Fällen kann aber das Vorkommen dieses Salzes recht erwünscht sein.

Die Erkennung und quantitative Bestimmung der Kohlensäure, sowohl der freien als der an Basen gebundenen, hat im Allgemeinen keine Schwierigkeiten. Ein Gas, welches in Kalkwasser geleitet, einen Niederschlag hervorbringt, der mit Säure übergossen aufbraust, ist Kohlensäuregas und eben so ist ein Gas, welches keinen charakteristischen Geruch besitzt, und von Kalilauge oder einer Kugel von feuchtem Kalihydrat (Seite 116) absorbirt wird, Kohlensäuregas. Schwefligsäuregas, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoffsäuregas, die ebenfalls von Kali absorbirt werden, sind an ihrem charakteristischen Geruche zu erkennen und auch auf andere Weise zu unterscheiden. Ein Salz, welches beim Uebergiessen mit einer Säure ein farbloses, nicht charakteristisch riechendes Gas unter Aufbrausen ausgiebt, ist fast stets ein Kohlensäure-Salz. Das Gas trübt Kalkwasser und wird von Kali absorbirt. Auch die Cyansäure-Salze geben, wenn sie mit Säure übergossen werden, Kohlensäuregas aus, können also für Kohlensäure-Salze gehalten werden, aber es entsteht dann zugleich ein Ammoniaksalz, das im Rückstand mit Leichtigkeit zu erkennen ist (siehe Cyansäure).

Glühen die Menge der Kohlensäure. Enthalten die Salze zugleich Wasser, so muss das Glühen in einem Apparate ausgeführt werden, in welchem das gleichzeitig entweichende Wasser zurückgehalten wird, oder welcher die gleichzeitige Bestimmung des Wassers zulässt. Fig. 191 zeigt den von H. Rose hierzu empfohlenen Apparat. *a* ist das kleine Kölbchen mit dem zu erhitzenden Salze, *b* eine Chlorcalcium-Kugelröhre, welche das Wasser aufnimmt und zurückhält.

Gemeiniglich ist es in diesem letztern Falle aber bequemer und

Fig. 191. Fig. 192.

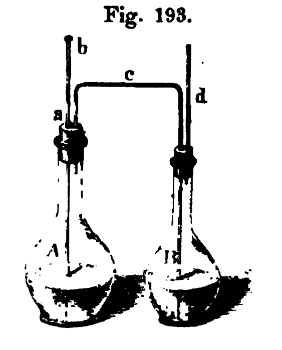


sicherer, die Kohlensäure durch eine Säure frei zu machen, auszutreiben, in einem Apparate, der das Abdunsten des Wassers verhindert, ein Verfahren, welches auch im Allgemeinen eingeschlagen werden muss, wenn die Kohlensäure-Salze die Kohlensäure beim Glühen nicht entlassen. Fritzsche wendet dazu den Fig. 192 abgebildeten Apparat an. In die eine Kugel wird eine gewogene Menge des zu analysirenden Kohlensäure-Salzes gebracht, in die andere Kugel die zur Zersetzung desselben bestimmte Säure, mässig verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure. Nach dem Eingiessen der Säure, wobei man die Benetzung der Wände der Röhre zu vermeiden hat, sperrt man beide Röhren durch etwas Baumwolle von den Kugeln ab, füllt sie hierauf mit Chlorcalcium in Stücken, bringt oben auf wieder etwas Baumwolle, verschliesst die Röhren mit Körken, durch welche enge Glasröhren hindurchgehen und wägt nunmehr den ganzen Apparat. Durch vorsichtiges Neigen des Apparats lässt man nunmehr die Säure, nach und nach, zu dem Salze fliessen, bis das Aufbrausen aufhört. Ist die Zersetzung beendet, so erwärmt man die Flüssigkeit, um die letzten Antheile Kohlensäure auszutreiben, dann, nachdem der Apparat wieder erkaltet ist, zieht man etwas Luft durch denselben, um das Kohlensäuregas zu verdrängen. Die hierauf vorgenommene Wägung ergiebt durch die Gewichtsverminderung die Menge der Kohlensäure.

Sehr bekannt ist der für gleiche Zwecke, und namentlich für die alkalimetrischen Proben, von Fresenius und Will construirte kleine

Apparat, welcher in Fig. 193 abgebildet ist. In den kleinen Kolben *A* kommt eine gewogene Menge des zu zersetzenden Kohlensäure-Salzes nebst etwas Wasser. In den Kolben B wird concentrirte Schwefelsäure gebracht. Beide Kolben stehen auf gezeichnete Weise durch enge Glasröhren in Verbindung. Nachdem die Oeffnung der Röhre *b*, welche bis auf den Boden von *A* hinabreicht, durch ein Wachskügelchen dicht verschlossen ist, wird der Apparat gewogen. Saugt man nunmehr durch die Röhre *l*, welche in *B* nur bis dicht unter den Kork hinabreicht, Luft aus dem Apparate — wobei man sich zu hüten hat, dass die Zunge an die Oeffnung der Röhre kommt — so entsteht in *A* ein luftverdünnter Raum und hört man mit dem Saugen auf, so fliesst, in Folge davon, etwas concentrirte Schwefelsäure aus *B* durch die Röhre *c* nach *A* und bewirkt die Entwickelung von Kohlensäuregas.

Fig. 193.



Das entwickelte Gas entweicht durch *c* und ist genöthigt, ehe es aus heraustritt, durch die concentrirte Schwefelsäure zu gehen, welche die Feuchtigkeit zurückhält. Es ist zweckmässig, die Wände von *B*, durch Umschwenken des Apparats, mit der Säure zu benetzen, damit sicher das Gas nur vollkommen ausgetrocknet aus *B* entweiche. Ist die erste Entwickelung von Kohlensäure zu Ende, so wird von Neuem durch Saugen die Luft in *A* verdünnt, damit wieder Säure zu dem Salze fliesse und dies wird wiederholt, bis die Zersetzung beendet. Durch die Vermischung der Schwefelsäure mit der Flüssigkeit in *A* erhitzt sich diese so stark, dass kein Gas von derselben zurückgehalten wird. Schliesslich und nach dem Erkalten des Apparats entfernt man den Wachspfropf von *b* und saugt man durch *l* Luft durch den Apparat, um das Kohlensäuregas zu verdrängen. Der Gewichtsverlust des Apparats ergiebt die Menge der Kohlensäure, welche in dem Salze enthalten war. Es versteht sich von selbst, dass der Wachspfropf mit auf die Wage kommt, wenn er vorher mit gewogen wurde (siehe: Pottasche).

Brunner hat den Apparat construirt, bei dessen Anwendung die von der Säure entwickelte Kohlensäure in einer gewogenen Röhre von Kalkhydrat absorbirt wird, und so direct dem Gewichte nach bestimmt werden kann (Chem. Wörterb. Artikel: Kohlensäure, Bestimmung derselben).

Aus einem Gasgemenge wird die Kohlensäure meistentheils durch eine Kalikugel (Seite 692) entfernt. Die Volumenveränderung ergiebt das Volumen des Kohlensäuregases, woraus man, wenn nöthig, das Gewicht berechnen kann. Bei der Berechnung kommt das specifische Gewicht des Gases unter gewöhnlichem Luftdrucke in Rechnung. 1000 CC Kohlensäuregas wiegen dann 1,977 Grammen. Kommen neben dem Koh-

lensäuregase andere Gase vor, die gleichzeitig von Kalihydrat absorbirt werden, so muss man diese vorher durch andere Absorptionsmittel entfernen, z. B. Schwefligsäuregas und Schwefelwasserstoffgas durch eine Braunsteinkugel, oder das erstere durch jodsaures Natron (Seite 244) das letztere durch Metallsalze.

Zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Kohlensäuregases vermischt man das Wasser mit einer Lösung von Chlorbarium oder Chlorcalcium, die durch Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht worden sind. Es fallen resp. kohlensaurer Baryt oder kohlensaurer Kalk nieder, die auf einem Filter gesammelt werden und in denen man dann die Menge der Kohlensäure in einem der oben beschriebenen Apparate ermittelt. Kommt neben der freien Kohlensäure, in dem Wasser, auch an Basen gebundene Kohlensäure vor (z. B. doppelt kohlensaure Alkalien und alkalische Erden), so hat man von der, auf angegebene Weise ermittelten Menge der Kohlensäure diese gebundene Kohlensäure abzuziehen. Ihre Menge berechnet sich aus der Menge der gefundenen Basen und übrigen Säuren. Die verschiedenen Anleitungen zur Analyse der Mineralwässer geben hierüber weiteren Aufschluss.

Kohlenoxyd.

Formel: CO. — Aequivalent: 14 oder 175. — In 100: Kohlenstoff 42,85, Sauerstoff 57,15. — Specifisches Gewicht, berechnet aus dem Aequivalente: 0,9675 oder 0,875; gefunden von von Wrede: 0,96779. — 2 Vol. = 1 Aeq.; also Aequivalentvolum: 2.

1 Vol. Kohlenstoffdampf	0,8293	oder	0,750
1 Vol. Sauerstoffgas . . .	1,1056	„	1,000
2 Vol. Kohlenoxydgas .	1,9349	oder	1,750.

Pristley entdeckte das Kohlenoxydgas im Jahre 1799, hielt es aber für ein wasserstoffhaltiges Gas; seine wahre Natur wurde zuerst von Cruikshank und zu derselben Zeit auch von Clement und Desormes ermittelt.

Es giebt zahlreiche und sehr verschiedene Wege zur Darstellung des Kohlenoxyds.

Der Kohlensäure wird in der Rothglühhitze durch Kohle die Hälfte ihres Sauerstoffs entzogen und so Kohlenoxyd gebildet:

$$CO_2 \text{ und } C \text{ geben } 2\,CO.$$

Man leitet, um auf diesem Wege das Kohlenoxydgas zu gewinnen, Kohlensäuregas über Kohlenstücke, welche in einer Röhre von Eisen oder Porzellan rothglühend erhalten werden*), oder man glüht kohlensauren

*) Der Fig. 27, Seite 44, abgebildete Apparat zur Darstellung des Wasserstoffgases kann dazu benutzt werden. An die Stelle der kleinen Retorte kommt der Kohlensäureapparat.

Kalk, mit 1/4 seines Gewichts Kohle gemengt, in einer eisernen Retor
wie sie zur Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein benutzt w
(Seite 9). Der kohlensaure Kalk giebt, für sich erhitzt, Kohlensäur-
gas aus, ist aber Kohle vorhanden, so wird dadurch die Kohlensäure
Kohlenoxyd verwandelt. In beiden Fällen ist dem Kohlenoxydgas m
stens noch Kohlensäuregas beigemengt; man entfernt dies leicht, ind
man das Gas durch eine Waschflasche gehen lässt, worin sich Kalkmi
oder Kalilauge befinden, oder indem man das Wasser der pneumatisc
Wanne und der Gefässe, worin das Gas aufgefangen werden soll,
Kalkmilch oder Kalilauge vermischt und das Gas damit schüttelt.
die Kohle stets noch Wasserstoff enthält, so wird ein völlig reines G
auf diesem Wege nicht erhalten.

Werden Metalloxyde, welche den Sauerstoff hartnäckig zurückha-
ten, z. B. Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, mit Kohle geglüht, so e
steht ebenfalls Kohlenoxyd. Bei Anwendung der ersten beiden Ox
erfolgt Reduction zu Metall, bei Anwendung von Eisenoxyd findet De-
oxydation zu Oxydul-Oxyd Statt.

Sehr reines Kohlenoxydgas lässt sich durch Zersetzung der Ox
säure, einer organischen Säure, gewinnen. Erhitzt man nämlich Ox
säure mit dem 5- bis 6fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure
einem Kolben, so resultirt ein Gemenge aus gleichen Volumen Kohle
säuregas und Kohlenoxydgas. Die Oxalsäure: C_2O_3 enthält, wie m
sieht, Kohlenstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, um diesen beide
Gase zu geben; sie kann nur in Verbindung mit basischem Wasser od
einer andern Base bestehen. Die krystallisirte Säure ist nach der F
mel $C_2O_3 + 3HO$ zusammengesetzt; von den 3 Aeq. Wasser las
sich 2 Aequivalente, nämlich das Krystallwasser, schon durch gelind
Erhitzen entfernen, ohne dass die Säure eine Zersetzung erleidet, ab
wird das letzte Aequivalent Wasser, das basische Wasser, weggen
men, so zerfällt die Säure in Kohlenoxyd und Kohlensäure.

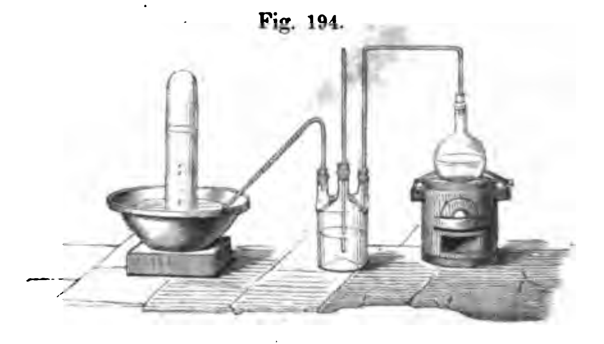
$$C_2O_3 \text{ giebt } CO \text{ und } CO_2$$

Die concentrirte Schwefelsäure entzieht nun der Säure, vermöge ihr
grossen Vereinigungsstrebens zu Wasser, nicht allein das Krystallwa
sondern auch das basische Wasser bewirkt also das Zerfallen der Sä
in angegebener Weise. Anstatt der Oxalsäure kann man auch das w
feilere Sauerkleesalz (zweifach oxalsaures Kali) nehmen, weil sich d
Schwefelsäure auch mit dem Kali verbindet.

Aus dem erhaltenen Gemische von Kohlenoxydgas und Kohlensäur
gas wird das letztere, wie vorhin angegeben, durch Kalkmilch oder K
lilauge entfernt, das heisst, man bringt Kalkmilch oder Kalilauge in d
Wasser der pneumatischen Wanne oder man lässt das Gasgemisch dur
eine Waschflasche gehen, welche Kalkmilch oder Kalilauge enthält. D
Fig. 194 abgebildete Apparat kann zur Darstellung des Kohlenoxydgas
auf diesem Wege benutzt werden. Da, wie oben Seite 675 erwäh

Auf gleiche Weise, wie durch Schwefelsäure, wird die Oxalsäure auch zersetzt, wenn man sie für sich in einem Kolben oder einer Retorte

Fig. 194.



erhitzt, und glüht man neutrales oxalsaures Kali oder oxalsauren Baryt in einer Retorte, so erhält man sogleich reines Kohlenoxydgas, indem die Kohlensäure an die Basen gebunden zurückbleibt.

$$BaO, C_2O_3 \text{ giebt } BaO, CO_2 \text{ und } CO.$$

Eine andere organische Säure, die Ameisensäure, welche nach der Formel C_2HO_3 zusammengesetzt ist, kann ebenfalls nur in Verbindung mit Basen oder basischem Wasser bestehen, und enthält, wie man sieht, die Elemente von Kohlenoxyd und Wasser:

$$C_2HO_3 = 2CO \text{ und } HO.$$

Erhitzt man daher ein Ameisensäure-Salz für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt reines Kohlenoxydgas auf.

Sehr reines Kohlenoxydgas wird ferner erhalten, wenn man, nach Fownes, concentrirte Schwefelsäure in einen Gasentwickelungskolben giebt, gepulvertes Blutlaugensalz dazu schüttet und das Gemenge gelinde erhitzt. Eine halbe Unze des Salzes liefert gegen 300 Kubikzoll Gas. Das Blutlaugensalz ist eine Cyanverbindung, die Schwefelsäure macht aus demselben Cyanwasserstoffsäure: HC_2N frei, aber diese Säure wird durch die überschüssige concentrirte Schwefelsäure, unter Hinzutreten der Elemente des Wassers zerlegt in Kohlenoxyd und Ammoniak, welches letztere mit der Schwefelsäure schwefelsaures Ammoniumoxyd bildet*).

$$HC_2N \text{ und } 2HO \text{ und } HO, SO_3 \text{ geben } 2CO \text{ und } H_4NO, SO_3$$

Erwärmt man mässig in einem Gasentbindungsapparte 1 Theil

*) Die Cyanwasserstoffsäure giebt wahrscheinlich zuerst Ameisensäure und Ammoniak: HC_2N und $3HO$ und HO, SO_3 geben: C_2HO_3 und H_4NO, SO_3, und die Ameisensäure wird dann durch die überschüssige Schwefelsäure, wie oben angegeben, in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt.

Zucker oder Stärkemehl mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, so tritt ein Gasgemenge auf, welches zu $^4/_5$ aus Kohlenoxyd und $^1/_5$ aus Kohlensäure besteht (Filhol, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, Seite 219), und wendet man anstatt des Zuckers oder Stärkemehls, Milchsäure und ein grosses Uebermaass von Schwefelsäure an, so resultirt reines Kohlenoxydgas (Pelouze).

Das Kohlenoxydgas ist farblos, geruchlos und geschmacklos und hat bis jetzt noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden können. Sein specifisches Gewicht ist von v. Wrede zu 0,9678 gefunden worden. Vom Wasser wird es nur in sehr geringer Menge absorbirt.

Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit sehr charakteristischer blassblauer Flamme. Diese Verbrennung kann man oft an einem Kohlenfeuer bemerken. Die im untern Theile des Feuers, am Roste, erzeugte Kohlensäure verwandelt sich, während sie durch die Schicht rothglühender Kohlen geht, in Kohlenoxyd, welches dann über den Kohlen, wo es mit der Luft in Berührung kommt, mehr oder weniger vollständig verbrennt. Die blauen Flämmchen des Kohlenfeuers sind brennendes Kohlenoxydgas. Auf Hüttenwerken benutzt man bisweilen das auf diese Weise entstehende Kohlenoxyd, indem man es entzündet, als Heizmaterial. Bei der Verbrennung nimmt das Gas ein halbes Volumen Sauerstoffgas auf und bildet Kohlensäuregas, dessen Volumen dem angewandten Volumen des Kohlenoxydgases gleich ist (siehe unten).

Das Kohlenoxydgas kann nicht allein nicht den Athmungsprocess unterhalten, sondern wirkt als Gift auf den thierischen Organismus; ein Thier stirbt, wenn man es einige Zeit in einer Luft lässt, welche einige Procente von dem Gase enthält. Athmet man einige Zeit in einem Raume, in welchem sich Kohlenoxydgas erzeugt, so wird der Kopf eingenommen, und die tödtliche Wirkung, welche in geschlossenen Räumen brennende Kohlen ausüben (Erstickung in Kohlendunst), scheinen vorzüglich auf Rechnung des Kohlenoxydgases geschrieben werden zu müssen.

Das Kohlenoxydgas erscheint als ein sehr indifferenter Körper, es wirkt nicht auf Lackmuspapier und weder Säuren noch Basen gehen damit Verbindungen ein. Eine Auflösung von Kupferchlorür (Cu_2Cl) in Ammoniakflüssigkeit absorbirt das Gas in grosser Menge und eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure nimmt es so reichlich auf, wie Kalilauge die Kohlensäure. Auf diese Weise lässt sich das Gas aus Gasgemischen entfernen. Die Auflösung erscheint ähnlich der des Stickstoffoxyds in Eisenoxydulsalzlösungen (Leblanc, Stas, Doyère, Pharmaceutisches Centralblatt, 1850, S. 347). Mässig erhitztes Kalium absorbirt das Gas ebenfalls, vielleicht indem ein mit dem Kohlenoxyd polymeres zusammengesetztes Radical gebildet wird. Auch dies Verhalten des Gases kann benutzt werden, um es aus einem Gemenge mit Kohlenwasserstoff und Wasserstoff, z. B. bei der Analyse des Leuchtgases, zu trennen. Unter Mitwirkung von Sonnenlicht bildet es mit Chlorgas das von

John Davy entdeckte Phosgengas, das kohlensaure Kohlensuperchlorid (siehe dies).

Die Zusammensetzung des Kohlenoxydgases lässt sich mittelst des Eudiometers erforschen, indem man in diesem das Gas durch Sauerstoffgas verbrennt. Bringt man in das Eudiometer

100 Vol. Kohlenoxydgas
50 Vol. Sauerstoffgas
150 Vol.

und lässt man den elektrischen Funken durch das Gemisch schlagen, so erfolgt Verpuffung (Verbrennung) und das Volumen bleibt ungeändert. Feuchtes Kalihydrat absorbirt nach der Verpuffung das Gas vollständig, ein Beweis, dass es nur aus Kohlensäure besteht. 1 Vol. Kohlenoxydgas hat also bei der Verbrennung $^1/_2$ Vol. Sauerstoff verbraucht und es ist 1 Vol. Kohlensäuregas entstanden. Wir wissen aus Früherem, dass 1 Vol. Kohlensäuregas 1 Vol. Sauerstoffgas enthält; 1 Vol. Kohlenoxydgas muss also nur $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas enthalten.

Zieht man daher von 1 Vol. Kohlenoxydgas	0,9678
ab $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas	0,5528
so bleibt	0,4150

für den Kohlenstoff des Gases. Dies ist $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf (S. 668) und es besteht daher 1 Vol. Kohlenoxydgas aus

$^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf	0,4150
und $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas . .	0,5528
1 Vol. Kohlenoxydgas .	0,9678

Da $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf = $^1/_2$ Aeq. Kohlenstoff und $^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas = $^1/_2$ Aeq. Sauerstoff, so sind in dem Kohlenoxyd gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten. Die Formel für dasselbe ist CO.

Kohlenwasserstoff.

Kohlenwasserstoff und Wasserstoff lassen sich nicht direct mit einander vereinigen, aber beide Elemente bilden eine äusserst zahlreiche Classe von Verbindungen, die besonders dadurch ausgezeichnet ist, dass sie viele polymere Körper umfasst. Einige Kohlenwasserstoffe sind gasförmig, die bei weitem grössere Zahl derselben aber ist flüssig oder starr. Die flüssigen und starren sind sämmtlich flüchtig, verdampfbar; alle sind sehr brennbar und verbrennen mit stark leuchtender und russender Flamme, mit Ausnahme des leichten Kohlenwasserstoffgases, dessen Flamme wenig leuchtet.

Mehrere der Kohlenwasserstoffe werden in dem Organismus der Pflanzen gebildet; die Riechstoffe der Pflanzen, die sogenannten äthe-

rischen Oele sind zum Theil Kohlenwasserstoffe, so das Terpentinöl, das Copaivabalsamöl, das Citronöl, das Wachholderöl, das Pfefferöl, das indifferente Nelkenöl und Valerianöl und andere, für welche alle die Formel: $C_5 H_4$ den einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung abgiebt, deren Zusammensetzung aber meistens durch ein Multiplum dieser Formel ausgedrückt werden muss.

Die trockne Destillation organischer Körper, namentlich kohlenstoffreicher und wasserstoffreicher, z. B. der Steinkohlen, ist eine reichliche Quelle von Kohlenwasserstoffen. Es treten dabei namentlich die beiden gasförmigen Kohlenwasserstoffe $C_2 H_4$ und $C_4 H_4$ auf, welche als leichtes und schweres Kohlenwasserstoffgas von einander unterschieden werden, ferner, in den theerartigen Producten der trockner Destillation, zahlreiche flüssige und starre Kohlenwasserstoffe, wie Naphtalin: $C_{20} H_{16}$, Paraffin, Eupion, Benzin $C_{12} H_6$, Kautschuköl $C_8 H_8$, Wachsöl.

Die trockne Destillation vieler sauerstoffhaltigen organischen Körper mit wasserentziehenden Substanzen, z. B. mit wasserfreier Phosphorsäure, liefert ebenfalls eine grosse Zahl von Kohlenwasserstoffen, indem diese Substanzen die Vereinigung des vorhandenen Sauerstoffs mit einem Theile des Wasserstoffs zu Wasser veranlassen, so dass Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Es gehören hierher: Methylen $C_2 H_2$, Amylen $C_{10} H_{10}$, Naphtylen $C_{16} H_{16}$, Paramylen $C_{20} H_{20}$, Cetylen $C_{32} H_{32}$ u. s. w., welche, wie man sieht, sämmtlich mit dem schweren Kohlenwasserstoffgase polymer sind, das heisst denselben procentischen Kohlenstoffgehalt und Wasserstoffgehalt haben, wie das schwere Kohlenwasserstoffgas.

Endlich sind eine grosse Reihe zusammengesetzter Radicale, die zum Theil noch nicht isolirt werden konnten, Kohlenwasserstoffe, so das Methyl: $C_2 H_3$, das Aethyl: $C_4 H_5$, das Amyl: $C_{10} H_{11}$ u. s. w.*).

Alle Kohlenwasserstoffe, ohne Ausnahme, entstehen aus organischen Körpern und sie gehören deshalb, streng genommen, alle in die organische Chemie; aber das leichte und das schwere Kohlenwasserstoffgas, die beiden am längsten bekannten Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sind von so allgemeinem Interesse, weil sie im Wesentlichen die Flamme der Leuchtmaterialien und Heizmaterialien bilden, dass die Betrachtung derselben schon an dieser Stelle gerechtfertigt erscheint. Die übrigen werden in das Gebiet der organischen Chemie verwiesen.

Leichtes Kohlenwasserstoffgas.

Sumpfluft, feueriger Schwaden. — Formel: $C_2 H_4$ oder $C_2 H_8$. — In

*) Eine Uebersicht der darstellbaren Kohlenwasserstoffe in Bezug auf die Siedepunktsdifferenzen, welche sie zeigen, findet sich Pogg. Annalen, Bd. 79, S. 50. Der Siedepunkt wird darnach durch das Hinzutreten von 2 C. ziemlich genau um 29° C. erhöht.

100: Kohlenstoff 75, Wasserstoff 25. — Specifisches Gewicht berechnet: 0,5528 oder 0,500.

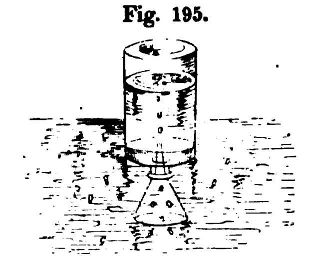
2 Vol. (2 Aeq.-Vol.) Kohlenstoffdampf	1,6586	oder 1,50
8 Vol. (4 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas	0,5528	oder 0,50
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) leichtes Kohlenwasserstoffgas	2,2114	oder 2,00.

1 Vol. des Gases enthält also:

$^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf	0,4146
2 Vol. Wasserstoffgas	0,1382
	0,5528

Dies Gas erzeugt sich stets, wenn Pflanzenüberreste unter Wasser in Fäulniss übergehen. Rührt man den Schlamm stehender sumpfiger Gewässer mit einem Stocke auf, so steigen Blasen des Gases in die Höhe, welche man in einer mit Wasser gefüllten umgekehrten Glasflasche, auf deren Hals, unter dem Wasser, ein Trichter gesteckt wurde, auffangen kann, wie es Fig. 195 zeigt. Daher der Name Sumpfgas. Das so gesammelte Gas enthält immer 10 bis 20 Procent Kohlensäuregas, von welchem es durch Kalkmilch zu befreien ist, auch findet sich stets eine geringe Menge Stickstoff dabei, die sich nicht entfernen lässt.

Fig. 195.



An einigen Orten strömt das Gas in beträchtlicher Menge aus der Erde, nämlich da, wo sich Steinkohlenlager finden. In den Steinkohlenlagern kommen Höhlungen vor, welche mit dem Gase angefüllt sind und es entweicht oft aus den frisch gebrochenen Steinkohlen. Sammelt es sich in den Kohlengruben an, so bildet es den sogenannten feuerigen Schwaden, welcher, wenn er sich mit atmosphärischer Luft mengt und durch die Grubenlampe entzündet wird, die heftigsten Explosionen veranlasst (schlagende Wetter).

Graham fand in dem Grubengase von zwei verschiedenen Gruben von Newcastle

	I.	II.
Leichten Kohlenwasserstoff	94,5	82,5
Stickstoff	4,5	16,5
Sauerstoff	1,8	1,0.

Es waren weder Kohlensäuregas, noch Kohlenoxydgas, noch Wasserstoffgas noch schweres Kohlenwasserstoffgas vorhanden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 60, Seite 218).

Man erhält leichtes Kohlenwasserstoffgas durch Erhitzen von Essigsäure-Salzen mit den Hydraten der alkalischen Basen, z. B. durch Erhitzen von 2 Thln. krystallisirten essigsauren Natron, 2 Thln. Kalihydrat

und 3 Thln. gepulverten gebrannten Kalk in einer Retorte oder einem Kolben, in deren Halse ein Gasleitungsrohr befestigt ist. Das Kalihydrat wird in einer Reibschale in ein wenig Wasser gelöst, dann wird das essigsaure Natron und hierauf der gepulverte Kalk hinzugesetzt, so dass ein feuchtes Pulver entsteht (Persoz, Dumas, Journal für praktische Chemie, Bd. 21, S. 260). Regnault empfiehlt 2 Thle. Kalihydrat in etwas Wasser zu lösen, mit dieser Lösung 3 Thle. gebrannten Kalk zu besprengen, die Masse bei dunkler Rothglühhitze auszutrocknen und dann 10 Thle. derselben mit 4 Thln. krystallisirtem essigsauren Bleioxyd (Bleizucker) zu mengen.

Bei dem Erhitzen des einen oder andern dieser Gemenge treten die Elemente der Essigsäure des Essigsäure-Salzes und des Wassers des Alkalihydrats zu Kohlenwasserstoff und Kohlensäure zusammen, welche letztere von den Basen zurückgehalten wird:

Essigsäure.		Wasser.		Kohlenwasserstoff.		Kohlensäure.
$C_4H_3O_3$	und	HO	geben	C_2H_4	und	$2CO_2$

Die starken Basen veranlassen also die Entstehung einer Säure aus der Essigsäure, welche bei der hohen Temperatur bestehen kann, nämlich der Kohlensäure. Bei einem Ueberschusse an Essigsäure-Salze ist das Gas von brenzlichen Producten der Zersetzung (trocknen Destillation) der Essigsäure, bei einem Ueberschusse an Alkalihydrat durch Wasserstoffgas verunreinigt.

Wie schon oben erwähnt, findet sich das leichte Kohlenwasserstoffgas immer unter den gasförmigen Producten der trocknen Destillation organischer Körper, so macht es namentlich die Hauptmasse des zur Beleuchtung benutzten Steinkohlengases aus und des Gasgemenges, welches man erhält, wenn man Alkoholdampf durch eine glühende Röhre leitet.

Das leichte Kohlenwasserstoffgas ist farblos und besitzt, wenn vollkommen rein, keinen Geruch und Geschmack. Es reagirt nicht auf Lackmus, kann mit Luft gemengt eingeathmet werden, ohne Beschwerden zu verursachen, löst sich in Wasser nicht reichlicher als Wasserstoffgas auf, und ist noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden. Sein specifisches Gewicht ist 0,5589 gefunden worden, berechnet ist es 0,5528; 1 Vol. desselben enthält, wie schon oben angegeben, $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Wasserstoffgas. Es verbrennt mit wenig leuchtender gelblicher Flamme; 1 Vol. bedarf zur vollständigen Verbrennung 2 Vol. Sauerstoffgas oder 10 Vol. atmosphärische Luft. Das $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf bildet dabei mit 1 Vol. Sauerstoff 1 Volumen Kohlensäuregas, also ein dem Volumen des Gases gleiches Volumen Kohlensäuregas; die 2 Vol. Wasserstoffgas bilden mit 1 Vol. Sauerstoff Wasser.

Mengt man das leichte Kohlenwasserstoffgas im Eudiometer mit dem zum Verbrennen nöthigen Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, so kann die Verbrennung (Explosion, Verpuffung) durch den elektrischen Funken herbeigeführt werden. Das Gas explodirt aber nicht, wenn man es mit

einer viel kleineren oder viel grösseren Menge Luft mengt, als zum vollständigen Verbrennen erforderlich. Mit 3 oder 4 Vol. Luft explodirt es gar nicht, mit $5^1/_2$ bis 6 Vol. Luft explodirt es schwach, mit 8 bis 10 Vol. am heftigsten. Mit 14 Vol. Luft ist das Gemisch noch explosiv, aber mit einer grössern Menge Luft brennt es nur über der Flamme einer eingetauchten Kerze. Die grosse Menge Luft, welche dann dem Gase beigemengt ist, absorbirt so viel Wärme, dass sich das umgebende Gas nicht auf die zum Verbrennen erforderliche Temperatur erhitzen lässt.

Obgleich der leichte Kohlenstoff durch eine Flamme sogleich entzündet wird, so erfordert es doch zum Verbrennen eine hohe Temperatur. Wasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und schweres Kohlenwasserstoffgas lassen sich alle durch einen dunkelrothglühenden Glasstab anzünden, aber um das leichte Kohlenwasserstoffgas zu entzünden, muss der Glasstab ganz hellroth oder weiss glühen.

Dies Verhalten zeigt, dass die Bestandtheile im leichten Kohlenwasserstoffgase sehr innig gebunden sind; es ist in der That die beständigste Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff. Lässt man es aber durch eine weissglühende Röhre gehen, so wird es in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt. Chlorgas übt im Dunkeln keine Wirkung auf dasselbe aus, wodurch der Weg zur Scheidung eines Gemisches von dem Gase und schweren Kohlenwasserstoffgase gegeben ist (vergl. Graham, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 60, S. 218). Selbst im zerstreuten Lichte aber erfolgt in einem Gemische aus 1 Vol. des Gases und 2 Vol. Chlorgas Zersetzung unter heftiger Explosion. Es entsteht Chlorwasserstoff und Kohle wird abgeschieden. Mengt man das Gas zuvor mit dem gleichen Volumen Kohlensäuregas oder verbindet man zwei Gefässe, von denen das eine das Kohlenwasserstoffgas, das andere das Chlorgas enthält, durch eine enge Röhre und setzt man sie dann so, dass das Gefäss mit dem Chlor nach unten zu gekehrt ist, dem Sonnenlichte aus, so entsteht eine ölige Flüssigkeit, das Kohlenstoffsuperchlorid C_2Cl_4 (siehe dies). Lässt man beide Gase feucht zusammentreten, so werden unter Wasserzersetzung Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure gebildet. Rauchende Schwefelsäure absorbirt das Gas nicht, was ebenfalls ein Mittel zur Trennung von schwerem Kohlenwasserstoffgase abgiebt (siehe dies).

Die Zusammensetzung des Gases kann durch eine Analyse im Eudiometer ermittelt werden. Bringt man z. B. in das Eudiometer 100 Vol. des Gases und 200 Vol. Sauerstoffgas und lässt man den elektrischen Funken durch das Gemenge schlagen, so findet man nach erfolgter Verpuffung 100 Vol. Gas, welche von Kalihydrat völlig absorbirt werden, also aus Kohlensäure bestehen. In 100 Vol. Kohlensäuregas sind, wie wir wissen, 50 Vol. Kohlenstoffdampf und 100 Vol. Sauerstoffgas enthalten, es müssen sich also die andern 100 Vol. Sauerstoffgas mit dem Wasserstoffe des Gases zu Wasser verbunden haben. 100 Vol. Sauerstoff geben nun mit 200 Vol. Wasserstoffgas Wasser und es enthalten daher 100 Vol. Kohlenwasserstoffgas 50 Vol. Kohlenstoffdampf und 200 Vol.

Wasserstoffgas. Diese Zusammensetzung entspricht auch dem specifischen Gewicht des Gases (siehe oben).

Den einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung des Gases giebt die Formel CH_2, aber da es gleiche typische Zusammensetzung hat mit dem Formylsuperchlorid C_2HCl_3 $\left(\text{nämlich } C_2H_4 \text{ und } C_2\frac{H}{Cl_3}\right)$ und da es aus der Essigsäure genau auf dieselbe Weise entsteht, wie das Formylsuperchlorid von der Chloressigsäure, so wird ihm die Formel C_2H_4 gegeben. Als organische Verbindung kann es überdem nicht 1 Aequivalent Kohlenstoff enthalten.

Schweres Kohlenwasserstoffgas.

Oelbildendes Gas; Elaylgas, Aetheringas, Vinegas, Vinylgas, Acetylwasserstoff. — Formel: C_4H_4. — In 100: Kohlenstoff 85,7, Wasserstoff 14,3. — Specifisches Gewicht, berechnet: 0,9675 oder 0,875.

4 Vol. (4 Aeq.-Vol.) Kohlenstoffdampf	3,3172	oder	3,00
8 Vol. (4 Aeq.-Vol.) Wasserstoffgas	0,5528	„	0,50
4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) schweres Kohlenwasserstoffgas	3,8700	oder	3,50.

1 Vol. des Gases enthält daher.

1 Vol. Kohlenstoffdampf . . .	0,8293	oder	0,750
2 Vol. Wasserstoffgas	0,1382	„	0,125
	0,9675	oder	0,875

Das Gas wurde im Jahre 1796 von holländischen Chemikern entdeckt, welche ihm den Namen ölbildendes Gas gaben, weil es mit Chlor eine Verbindung von ölartiger Consistenz bildet, was damals sehr auffallend erschien.

Es wird in reichlicher Menge gebildet bei der trocknen Destillation organischer Körper, welche reich an Wasserstoff und arm an Sauerstoff sind, oder bei deren Zersetzung in höherer Temperatur. Es macht einen wesentlichen Bestandtheil des Steinkohlenleuchtgases aus, und ist in noch beträchtlicherer Menge in dem Leuchtgase enthalten, welches man durch Zersetzung von Fett, Harz und dergleichen, bei Rothglühhitze gewinnt. Nach Bischoff soll es in geringer Menge in dem feurigen Schwaden der Steinkohlengruben vorkommen (vergl. Seite 701).

Zur Darstellung des schweren Kohlenwasserstoffgases bringt man 1 Vol. starken Weingeist und 3 Vol. concentrirte Schwefelsäure in einen geräumigen Gasentbindungskolben. Man giesst zuerst die Säure in den trocknen Kolben, lässt dann den Weingeist an der Wand herab darauf fliessen und vermischt ihn hierauf mit der Säure. Nachdem ein Gasleitungsrohr aufgesetzt worden, erhitzt man den Kolben über der Spirituslampe oder einem Kohlenfeuer, bis der Inhalt dunkel wird und zu schäumen anfängt, und erhält die Temperatur auf dieser Höhe. Zur Entfernung

der schwefligen Säure und des Kohlensäuregases, welche besonders gegen das Ende des Processes in reichlicher Menge auftreten, fängt man das entweichende Gas über Wasser auf, dem Kalkmilch zugesetzt ist. Soll das Gas in einem Gasbehälter gesammelt werden, so giebt man etwas Kalkmilch in das Wasser desselben und lässt das Gas zuvor durch eine Waschflasche gehen, welche Kalkmilch enthält. Muss das Gas vollkommen frei sein von Aetherdampf, der dem Gase stets beigemengt ist, so leitet man es durch eine zweite Flasche, worin sich concentrirte Schwefelsäure befindet.

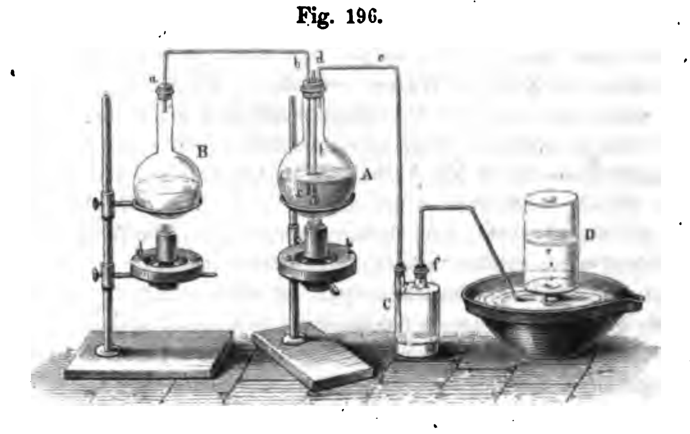
Das auf diese Weise auftretende schwere Kohlenwasserstoffgas ist das Product der zerlegenden Wirkung, welche die concentrirte Schwefelsäure auf den Alkohol ausübt. Der Alkohol ist nach der Formel $C_4 H_6 O_2$ zusammengesetzt. Nimmt man von dieser Formel die Elemente von 2 Aeq. Wasser, also 2 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Sauerstoff hinweg, so bleibt die Formel für das schwere Kohlenwasserstoffgas

$$C_4 H_6 O_2 - 2HO = C_4 H_4.$$

Da die concentrirte Schwefelsäure als kräftig wasserentziehende Substanz bekannt ist, so lag es sehr nahe anzunehmen, dass sie auch in unserm Falle durch Wasserentziehung wirke. Die Zersetzung ist indess eine complicirtere, wie sich an dem Auftreten von schwefliger Säure, Kohlensäuregas und von Kohlenoxydgas und daran erkennen lässt, dass der Inhalt des Kolbens beim Erhitzen sich dunkler und dunkler färbt und zuletzt in eine weiche elastische schwarze Masse verwandelt.

Mitscherlich hat gezeigt, dass sich die Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure so bewerkstelligen lässt, dass nur schweres Kohlenwasserstoffgas und Wasser auftreten. Der Fig. 196 abgebildete Apparat wird

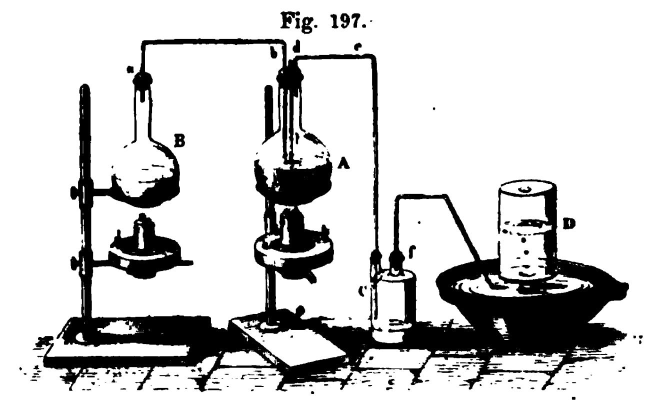
Fig. 196.



dazu angewandt. In den Kolben *A* wird Schwefelsäure gebracht, welche so weit mit Wasser verdünnt ist, dass ihr Siedepunkt bei 160 bis 165°C. liegt (10 Thle. concentrirte Säure, 3 Thle. Wasser). Der Kolben *B* ent-

hält alkoholisirten Weingeist. Man erhitzt die Säure in dem Kolben A zum Sieden und hierauf den Weingeist in dem Kolben *B*. Der Weingeist-

Fig. 197.



dampf tritt durch das Rohr *a b* in die Säure und wird hier in schweres Kohlenwasserstoffgas und Wasserdampf zerlegt, welche durch die Röhre *d c* in die kalt gehaltene Flasche *C* gelangen, worin sich der Wasserdampf und der unzersetzt verdampfte Weingeist verdichten; das Gas entweicht durch die Röhre *f* in die zum Auffangen desselben bestimmten Gefässe. In dem Kolben *A* befindet sich das Thermometer *t*; es dient dazu die Temperatur der Säure fortwährend beobachten zu können, welche auf 165° C. erhalten werden muss. Die Schwefelsäure in *A* bleibt bei dem Processe unverändert, sie wird nicht einmal dunkel gefärbt und man kann durch sie beliebig grosse Mengen von Alkohol zerlegen. Durchaus erforderlich aber ist es für das Gelingen, dass die Temperatur der Säure nicht über 170° C. steige, und dass der Weingeist nicht mehr als höchstens 20 Procent Wasser enthalte. Kohlenwasserstoffgas und Wasser treten genau in dem Verhältnisse auf, in welchem beide, vereinigt, Alkohol bilden würden. Man muss annehmen, dass die Schwefelsäure durch katalytische Kraft das Zerfallen des Alkohols in Kohlenwasserstoffgas und Wasser veranlasst, denn dass sie nicht durch ihr Vereinigungsstreben zu Wasser wirkt, geht daraus hervor, dass das Wasser nicht zurückgehalten wird, sondern gleichzeitig entweicht.

Das schwere Kohlenwasserstoffgas ist farblos und riecht eigenthümlich. Es kann nicht eingeathmet werden, und wirkt äusserst nachtheilig auf den Organismus. Sein specifisches Gewicht ist von Saussure zu 0,9852 gefunden worden, woraus man erkennt, dass sich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Kohlenstoffdampf zu 1 Vol. des Gases verdichten. Es enthält also im gleichen Volumen doppelt so viel Kohlenstoff als das leichte Kohlenwasserstoffgas. In einem Gemische aus Aether und starrer Kohlensäure, wurde es von Faraday, unter gleichzeitiger Anwendung eines starken Druckes, zu einer farblosen Flüssigkeit

verdichtet, welche bei — 75° C. eine Spannkraft von 4 bis 5 Atmosphären besass und bei 1° C. eines Druckes von 42½ Atmosphären bedurfte, um flüssig zu bleiben. Es gehört also zu den sehr schwer verdichtbaren Gasen.

Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur ohngefähr ⅛ seines Volumens von dem Gase auf; man wendet deshalb zweckmässig zum Auffangen desselben erwärmtes Wasser an. Alkohol und Aether absorbiren etwa das Doppelte ihres Volumens, Terpentinöl und Steinöl 2½ Vol., Olivenöl 1 Vol., eine gesättigte Kochsalzlösung 10 Vol. (Chemisches Wörterbuch).

Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender Flamme, welche der Flamme der Kerzen und Lampen völlig gleicht. 1 Vol. des Gases bedarf zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoff oder 15 Vol. atmosphärische Luft. Die 2 Vol. Wasserstoffgas, welche in 1 Vol. des Gases enthalten sind, verbinden sich mit 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser, 1 Vol. Kohlenstoffdampf bildet mit den andern 2 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Kohlensäuregas. Die Verbrennung kann durch den elektrischen Funken im Eudiometer bewerkstelligt werden, aber die Explosion ist so heftig, dass sie gewöhnlich die stärksten Röhren zertrümmert; man muss deshalb die Röhren bei dem Versuche mit Tüchern umwickeln.

Lässt man anhaltend elektrische Funken durch das Gas schlagen, so wird es in Wasserstoffgas und Kohle zerlegt, wobei, wie sich aus der Zusammensetzung ergiebt, Verdoppelung des Volumens stattfindet. Lässt man das Gas durch eine rothglühende Röhre gehen, so zerfällt es in leichtes Kohlenwasserstoffgas und Kohle, es kann also keine sehr hohe Temperatur ertragen, ohne zersetzt zu werden: $C_4 H_4$ geben $C_2 H_4$ und C_2. Diese Zersetzung erfolgt auch bei dem Anzünden des Gases, das Gas verbrennt nicht als Ganzes; die Flamme desselben ist eine Flamme von leichtem Kohlenwasserstoffgase, in welcher sich Kohlenstoff in Russform glühend befindet. Dadurch wird die Flamme leuchtend (Seite 34). Hält man über die Flamme einen Porzellanteller, so werden die Temperatur und der Luftzutritt so stark gemässigt, dass der Kohlenstoff nicht verbrennt, sondern sich als Russ an den Teller anlegt (siehe Leuchtmaterialien).

Lässt man zu einem, auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehenden, zu ⅔ mit Chlorgas gefüllten Cylinder, rasch schweres Kohlenwasserstoffgas treten, so dass derselbe völlig gefüllt wird (2 Vol. Chlorgas, 1 Vol. Kohlenwasserstoffgas), nimmt man dann den Cylinder, mit einer Glasplatte bedeckt, von der Brücke und nähert man der Oeffnung desselben eine Flamme, so veranlasst dieselbe die chemische Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoffe zu Chlorwasserstoffsäure, es entsteht eine schwache Verpuffung und der ausgeschiedene Kohlenstoff steigt als eine dichte Russwolke in die Höhe ($C_4 H_4$ und $4 Cl$ geben $4 HCl$ und $4 C$). Ein herrliches Experiment, um das Vorhandensein von Kohlenstoff in dem farblosen Gase zu zeigen! (Seite 649).

Lässt man das Gas mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemeng stehen, so bildet sich ein ölartiger Körper: $C_4 H_4 Cl_2$ von ätherartigem Geruche. Daher hat das Gas den Namen ölbildendes Gas erhalten. Manche Chloride, namentlich Antimonsuperchlorid: $SbCl_5$ absorbiren das Gas lebhaft, indem sie damit dieselbe Verbindung bilden und Brom und J wirken auf ähnliche Weise.

Sehr bemerkenswerth ist die Eigenschaft des Gases, von wasserfreier Schwefelsäure oder rauchendem Vitriolöl absorbirt zu werden, indem mit der Schwefelsäure eine flüssige Verbindung bildet. Man benutzt diese Wirkung der Schwefelsäure, um das Gas von anderen Gasen zu trennen, es aus Gasgemengen, z. B. aus Leuchtgas, zu entfernen. Man taucht eine, an einem Platindrahte befestigte Coakskugel *) einige M. in ein warmes Gemisch aus gleichen Theilen Nordhäuser Vitriolöl und wasserfreier Schwefelsäure und bringt die so mit dem Gemische gesättigte Kugel durch das Quecksilber hindurch in die graduirte, das Gasgemenge enthaltende Röhre. Nach einigen Stunden ist die Absorption beendet, man zieht die Kugel heraus und ersetzt sie durch eine Braunsteinkugel (Seite 244), um die entstandene schweflige Säure und die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure zu beseitigen (Bunsen). Auch Chlorgas wird zur Entfernung des schweren Kohlenwasserstoffgases von anderen Gasen angewandt (siehe Leuchtgas).

Die Zusammensetzung des schweren Kohlenwasserstoffgases kann wie die des leichten Kohlenwasserstoffgases erforscht werden. Bringt man zu 100 Vol. des Gases in einem Eudiometer 300 Vol. Sauerstoff und lässt nun durch das Gemenge den elektrischen Funken schlagen (mit der oben angegebenen Vorsichtsmassregel), so bleiben, nach erfolgter Verpuffung, 200 Vol. Gas zurück, welche von Kali völlig absorbirt werden, also aus Kohlensäure bestehen. 100 Vol. Kohlensäure enthalten 100 Vol. Kohlenstoffdampf und 200 Vol. Sauerstoffgas, es sind also zur Verbrennung des Kohlenstoffs 200 Vol. Sauerstoff verbraucht worden. Die übrigen 100 Vol. Sauerstoffgas werden zur Verbrennung des Wasserstoffes verwandt und zwar von 200 Vol. Wasserstoffgas, da sich Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in dem Volumenverhältnisse von 1 : 2 zu Wasser vereinigen. 1 Vol. schweres Kohlenwasserstoffgas enthält hiernach also 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Wasserstoffgas.

---

*) Zur Darstellung einer solchen Kugel werden gleiche Theile feingepulverte Cannelkohle (Steinkohle) und Coaks in einer eisernen Kugelform, in der sich zugleich das hakenförmig umgebogene Ende eines Platindrahtes befindet, im Kohlenfeuer bis zur starken Rothglühhitze geglüht und die so erhaltene, noch sehr lockere und poröse Kugel zweimal oder dreimal wiederholt in eine concentrirte Zuckerlösung gebracht und in der Flamme der Glasbläserlampe ausgeglüht (vergleiche Seite 114 und 117).

Es wiegen aber:

		In 100.
1 Vol. Kohlenstoffdampf	0,8293	85,71
2 Vol. Wasserstoffgas	0,1382	14,29
also wiegt 1 Vol. schweres Kohlenwasserstoffgas	0,9675	100,00

1 Vol. Kohlenstoffdampf ist 1 Aequivalent C; 2 Vol. Wasserstoffgas sind 1 Aeq. H; das schwere Kohlenwasserstoffgas enthält daher gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff und die einfachste Formel, durch welche seine Zusammensetzung ausgedrückt werden kann, die empirische Formel, ist die Formel: CH oder $C^v H_2$. Ueber die rationelle Formel des Gases sind die Meinungen der Chemiker getheilt. Die Mehrzahl der Chemiker giebt ihm die oben angeführte Formel: $C_4 H_4$, weil durch Einwirkung von Chlor auf das Gas eine Reihe von chlorhaltigen Substitutionsproducten erhalten werden kann, in denen alle 4 Aeq. Chlor vorkommen. Auch spricht die Gewinnung aus dem Alkohol für 4 Aeq. Kohlenstoff. Kolbe hält es für die Wasserstoffverbindung des zusammengesetzten Radicals $C_4 H_3$, welches er Vinyl genannt hat, also für Vinylwasserstoff: H, $C_4 H_3$, und schon früher wurde es in gleicher Weise von Liebig und Regnault Acetylwasserstoff oder Aldehydènewasserstoff genannt. Die Zusammensetzung der öligen Flüssigkeit, welche das Gas beim Zusammentreffen mit Chlorgas giebt (siehe oben), lässt sich durch die einfachste Formel: $C_2 H_2 Cl$ ausdrücken. Berzelius gab deshalb dem Gase die Formel: $C_2 H_2$ und nannte es Elayl, indem er die fragliche Verbindung für Elaylchlorür $(C_2 H_2) Cl$ nahm.

Heizmaterialien und Leuchtmaterialien.

Während im Allgemeinen chemische Processe ausgeführt werden, um die dabei entstehenden Producte zu gewinnen, wird der Verbrennungsprocess meistens nur eingeleitet, um die Wärme oder das Licht in Anwendung zu ziehen, welche bei demselben auftreten. Die Substanzen, welche man verbrennt, um die bei der Verbrennung frei werdende Wärme zu benutzen, heissen Heizmaterialien, auch wohl Brennmaterialien oder Brennstoffe; die Substanzen, welche man verbrennt, um das bei ihrer Verbrennung auftretende Licht zur Beleuchtung zu gebrauchen, werden Leuchtmaterialien genannt. Nur organische Körper dienen als Heiz- und Leuchtmaterialien; die Befähigung, als solche dienen zu können, ist vorzüglich darin begründet, dass ihre brennbaren Elemente, der Kohlenstoff und der Wasserstoff, bei der Verbrennung luftförmige Producte, nämlich Kohlensäuregas und Wasserdampf, liefern, welche, indem sie entweichen und in die Höhe steigen, immer neuere Mengen der brennbaren Substanz bloss legen und ein Zuströmen der atmosphärischen Luft veranlassen.

Heizmaterialien. Als Heizmaterialien werden gewöhnlich betrachtet: das Holz, der Torf, die Braunkohlen, die Steinkohlen, der Anthracit und die durch Verkohlung von Holz, Torf und Steinkohlen erhaltenen Kohlen: die Holzkohle, die Torfkohle, die Coaks (Kohks).

Der Stamm, die Aeste und die Wurzeln der baumartigen Gewächse liefern das Holz. Man unterscheidet zwischen hartem und weichem Holze, eine Unterscheidung, welche sich auf die grössere oder geringere Dichtigkeit des Holzes, auf das grössere oder geringere Gewicht eines gleichen Volumens der verschiedenen Holzarten basirt. Das specifische Gewicht der Holzsubstanz, der Holzfaser, ist grösser als das specifische Gewicht des Wassers, und es ist wahrscheinlich für alle Holzarten gleich gross, aber die mit Luft erfüllten Poren des Holzes machen, dass das Holz, mit wenigen Ausnahmen, auf dem Wasser schwimmt, und die verschieden grosse Porosität ist Ursache des so verschiedenen Gewichts, welches gleiche Volumina der verschiedenen Holzarten zeigen. Das Holz der Eiche, der Weissbuche (Hainbuche), der Rothbuche, der Birke wird zu dem harten Holze gezählt; das Holz der Kiefer, Fichte, Tanne, Lärche, Linde, Weide, Pappel ist weiches Holz. Die Angaben über das Gewicht gleicher Volumina der verschiedenen Holzarten weichen sehr von einander ab, je nachdem das Holz frisch gefällt (die Poren mit Saft erfüllt), lufttrocken oder ausgetrocknet (die Poren mit Luft erfüllt), der Untersuchung unterworfen wurde. Beschaffenheit des Bodens und klimatische Verhältnisse haben ebenfalls auf die Dichtigkeit, die Porosität grossen Einfluss. Karmarsch erhielt unter anderen folgende Zahlen durch Wägen gleichgrosser Stücke des lufttrocknen Holzes.

Holzarten.	Gewichte gleicher Volumina. Wasser = 1.
Rothbuchenholz	0,752
Birkenholz	0,738
Weissbuchenholz	0,728
Eichenholz	0,650
Lärchenholz	0,565
Lindenholz	0,559
Tannenholz	0,481
Schwarzpappelholz	0,387.

Das frisch gefällte Holz enthält eine beträchtliche, nach der Art des Holzes, nach der Jahreszeit, in welcher es gefällt wurde, nach dem Standorte, sehr verschiedene Menge von Feuchtigkeit, von Saft. Im Allgemeinen sind die harten Holzarten ärmer an Saft als die weicheren, weil die Zellen jener kleiner sind, als die Zellen dieser. So wurden im frisch gefällten Weissbuchenholze nicht völlig 20 Proc. ($^1/_5$), in dem leichten Pappel-, Weiden-, Lärchenholze gegen 50 Proc. ($^1/_2$), in den anderen gewöhnlichen Holzarten zwischen 25 bis 45 Proc. (durchschnittlich etwa $^1/_3$) Feuchtigkeit angetroffen. Durch Lagern unter gewöhnlichen Umständen sinkt der Wassergehalt auf 20 bis 17 Proc. herab und

durch künstliche Wärme vollkommen ausgetrocknetes Holz nimmt bei längerem Liegen, wegen der Porosität, 10 bis 12 Proc. Wasser wieder auf. Das Volumen des Holzes vermindert sich beim Austrocknen allerdings, indess nicht so bedeutend, dass beim Ankauf desselben darauf Rücksicht genommen würde.

Die reine Holzsubstanz, das heisst, das durch die verschiedenen gewöhnlichen Auflösungsmittel von allen ausziehbaren Stoffen befreite Holz enthält in 100 Theilen: 52,5 Kohlenstoff und 47,5 Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnisse, in welchem beide Elemente Wasser bilden (5,8 Wasserstoff, 42,2 Sauerstoff). Die Zusammensetzung des gewöhnlichen, mit dem Safte getrockneten Holzes muss natürlich, nach den Bestandtheilen des Saftes, eine verschiedene sein, indess ist diese Verschiedenheit, mit Ausnahme des harzreichen Holzes, des sogenannten Kienholzes, keineswegs sehr bedeutend, wie die Analysen von Petersen und Schödler gezeigt haben, welche 48,5 bis 50 Proc. Kohlenstoff, 6 bis 6,8 Wasserstoff und 43,5 bis 45 Sauerstoff ergaben:

Art des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Reine Holzfaser	52,65	5,25	42,10
Eichenholz	49,43	6,07	44,50
Rothbuchen	48,53	6,30	45,17
Birkenholz	48,60	6,37	45,03
Fichtenholz	49,95	6,41	43,65
Tannenholz	49,59	6,38	44,02
Kiefernholz	49,94	6,25	43,81
Lindenholz	49,41	6,86	43,73.

Bemerkt zu werden verdient, dass in allen Holzarten Wasserstoff und Sauerstoff nicht genau in dem Verhältnisse vorkommen, in welchem sie Wasser bilden, sondern dass durchgehends ein, wenn auch bisweilen geringer, Ueberschuss an Wasserstoff vorhanden ist. Stickstoff, aus den Bestandtheilen des Saftes, findet sich ebenfalls ohne Ausnahme, aber stets nur in geringer Menge. Im Allgemeinen wird man den Kohlenstoffgehalt des getrockneten Holzes zu 50 Proc., den Kohlenstoffgehalt des gewöhnlichen trockenen Holzes, mit 20 Proc. Feuchtigkeit, zu 40 Procent annehmen können (Seite 651). Der Rückstand, welchen das Holz bei dem Verbrennen lässt, die Asche, kommt bei der Benutzung des Holzes als Heizmaterial wohl nicht in Betracht; er beträgt etwa $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proc.

Aus der fast gleichen Zusammensetzung der verschiedenen Holzarten kann man schon schliessen, dass gleiche Gewichte derselben, natürlich bei gleichem Grade von Feuchtigkeit, fast gleiche Mengen von Wärme bei der Verbrennung geben werden, wobei indess vorausgesetzt wird, dass man jede Holzart unter den für ihre Dichtigkeit passendsten Verhältnissen verbrennt. Um das so abweichende Verhalten zu erklären, welches die verschiedenen Holzarten bei der Verbrennung zeigen, muss man berücksichtigen, dass dem eigentlichen Verbrennungsprocesse der

Schwelungsprocess, der Process der trockenen Destillation vorausgeht, dass, mit anderen Worten, nicht das Holz selbst verbrennt, sondern dass die Producte der trockenen Destillation verbrennen. Legt man auf glühende Kohlen ein Stück Holz, so dringen aus dem Innern desselben brennbare Dämpfe, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas, Wasserstoffgas hervor und bilden, indem sie verbrennen, die Flamme, als Rückstand bleibt Kohle, welche erst später verbrennt, weil sie sich anfangs mitten in der Flamme befindet, wie der Docht in der Kerzenflamme, und daher nicht früher verbrennen kann. Die leichten Holzarten, die Holzarten, welche bei gleichem Gewichte ein grösseres Volumen besitzen, als die harten Holzarten, geben eine, nur kurze Zeit anhaltende, starke Flamme, weil sie mit einer grossen Oberfläche dem Processe der trockenen Destillation ausgesetzt sind; die zurückbleibende Kohle ist äusserst porös und voluminös und verbrennt deshalb sehr schnell. Hartes Holz giebt, aus entgegengesetzter Ursache, eine, längere Zeit anhaltende, kleinere Flamme und hinterlässt eine Kohle, welche wegen der grösseren Dichtigkeit langsamer verbrennt. Unter sonst gleichen Umständen müssen die wasserstoffreichen Holzarten die stärkste Flamme bei der Verbrennung geben, die wasserstoffärmeren eine schwächere Flamme; so hört z. B. das schwere, wasserstoffarme Eichenholz bald auf mit Flamme zu verbrennen und hinterlässt eine dichte Kohle, welche unter passenden Umständen zur Erzeugung einer sehr hohen Temperatur geeignet ist. Berücksichtigt muss auch noch werden, dass die Flamme, welche sich bei der Verbrennung des Holzes in einem Feuerraume zeigt, nicht ganz allein von den brennbaren Gasen gebildet wird, welche aus dem Innern des Holzes hervorströmen, sondern dass sie zum Theil von dem verbrennenden Kohlenoxydgase und Wasserstoffgase herrührt, welche entstehen, wenn der aus dem Holze hervordringende Wasserdampf mit der glühenden Kohle der Umgebung zusammentrifft. Je poröser, je lockerer diese Kohle ist, und je mehr Wasserdampf in gleicher Zeit erzeugt oder ausgetrieben wird, desto grösser die Flamme. Fein gespaltenes Holz steht zu grob gespaltenem Holze in gleichem Verhältnisse, wie weiches Holz zu hartem Holze; es besitzt nämlich bei gleichem Gewichte eine grössere Oberfläche. Dass sich mit hartem Holze, unter gleichen Umständen, eine höhere Temperatur erzeugen lässt, als mit leichtem Holze, beruht darauf, dass von jenem eine grössere Gewichtsmenge in den Feuerraum gebracht werden kann, als von diesem.

Da das Holz nach dem Volumen (Klafter, Malter, Stecken, Haufen), nicht nach dem Gewichte verkauft wird, so wird im Allgemeinen der Werth desselben gleichen Schritt halten mit der Dichtigkeit, das heisst, mit dem Gewichte der Volumeneinheit. Nach den von Karmarsch erhaltenen, oben mitgetheilten Resultaten könnte also z. B. der verhältnissmässige Werth einer Klafter Büchenholz und einer Klafter Tannenholz durch die Zahlen 75 und 48 ausgedrückt werden. Fast überflüssig erscheint es zu erwähnen, dass bei der Berechnung des Gewichts einer

Volumeneinheit (des Klafters, des Malters u. s. w.) Brennholz, auf den nicht mit Holz erfüllten Raum Rücksicht genommen werden muss, welcher je nach der Beschaffenheit der Holzstücke (ob Scheitholz, Knüppelholz u. s. w.) und nach der Länge der Holzscheite sehr verschieden gross ist, nämlich $^1/_4$ bis $^1/_2$ des Volumens beträgt. Im Herzogthume Braunschweig ist das gewöhnliche Holzmaass: das Malter zu 80 Cubikfuss (z. B. 4 Fuss lange Scheite, 5 Fuss breit und 4 Fuss hoch aufgestellt); bei büchenem Scheitholze rechnet man 52 Cubikfuss Holzmasse im Malter, also 28 Cubikfuss oder über ein Drittheil nicht mit Holz erfüllten Raum. Das Gewicht eines Preuss. Cubikfusses Holz in Preuss. Pfunden ist $66 \times S$, wo S das specifische Gewicht des Holzes anzeigt. Ein Preuss. Cubikfuss Wasser wiegt nämlich 66 Pfd.

Der **Torf** ist ein Zersetzungsproduct verschiedener Sumpfpflanzen. Rietgräser, Binsen, Moose und andere Pflanzen, welche einen feuchten Standort lieben, finden sich in Masse da ein, wo in Folge des Vorhandenseins eines für Wasser undurchdringlichen Untergrundes ein Sumpf oder Morast entsteht. Die Pflanzen sterben ab, das Wasser bedeckt die Ueberreste, eine neue Vegetation beginnt, diese stirbt wieder ab und so bildet sich endlich ein Torfmoor, indem die unter Wasser befindlichen Pflanzenüberreste eine eigenthümliche Zersetzung erleiden, die darin besteht, dass sich aus denselben, unter Entwickelung von Sumpfgas und Kohlensäuregas, eine braune oder schwarze Substanz bildet, welche ausgestochen und getrocknet den Torf darstellt. Schon das Aeussere des Torfes lässt erkennen, dass bei der angegebenen Zersetzung eine grössere Menge Wasserstoff und Sauerstoff als Kohlenstoff aus der Pflanzensubstanz entfernt wird, dass der Torf kohlenstoffreicher als das Holz ist. Die Analyse bestätigt dies; man findet die Menge des Kohlenstoffs bis auf 60 Proc. erhöht. Der fragliche Zersetzungsprocess erfolgt aber nicht plötzlich, er verläuft ganz allmälig, so dass im Torfe von jüngerer Bildung die organische Structur noch erhalten ist, während in dem älteren Torfe, dem Producte der weiter vorgeschrittenen Zersetzung, jede Spur von organischer Structur fehlt.

Die Menge des unverbrennlichen Rückstandes, der Asche, welchen der Torf bei dem Verbrennen liefert, ist sehr verschieden gross. Bisweilen besteht die Torfasche nur aus der Asche der Pflanzen, aus denen der Torf sich gebildet hat (mit Ausnahme so gut wie aller Alkalisalze, da diese durch das Wasser entfernt sind), und dann beträgt sie nur wenig; meistens aber ist sie ein Gemenge aus dieser Asche und aus erdigen Bestandtheilen, wie Sand, Thon u. s. w. und dann ist die Menge derselben weit grösser. Bei der Beurtheilung des Torfes als Heizmaterial kommen in Betracht: der Grad der Zersetzung, welchen die Pflanzenstoffe erlitten haben — je dunkler, fester, dichter der Torf ist, desto grösser ist sein Gehalt an Kohlenstoff (Pechtorf) — ferner der Gehalt an Feuchtigkeit und die Menge der Asche, welche er hinterlässt, und endlich die Grösse und das Gewicht der einzelnen Torfziegel, wenn

derselbe nach Stücken verkauft wird, oder das Gewicht eines gewissen Volumens, wenn derselbe nach dem Volumen verkauft wird.

Braunkohle, Steinkohle und Anthracit. Die riesige Flora einer früheren Periode, in welcher alle das Pflanzenwachsthum im hohen Grade begünstigenden Bedingungen zusammentrafen, in welcher die Temperatur hoch, die Luft feucht und reich an Kohlensäure war, wurde von dem, in Folge von Erhebungen der Erdoberfläche oder des Hervortretens von flüssigen Massen aus dem Innern der Erde verdrängten Wasser überfluthet und entweder an Ort und Stelle oder, nachdem sie weggeschwemmt, an anderen Orten, unter einer erdigen Decke, den Ablagerungen aus dem Wasser, begraben. So unter der schwer lastenden Decke, durchdrungen von Feuchtigkeit, in der Nähe des Einflusses heisser Gebirgsmassen lagernd, hat diese Flora eine Entmischung, eine Veränderung erlitten, deren Endresultat die fossilen Kohlen gewesen sind. Vergleicht man die Zusammensetzung der fossilen Kohlen mit der Zusammensetzung der Holzsubstanz, so ergiebt sich, dass bei der Bildung derselben, wie bei der Bildung des Torfes, eine Concentration des Kohlenstoffs stattgefunden hat, dass der Sauerstoff mehr oder weniger vollständig, in Verbindung mit einem Theile Kohlenstoff, als Kohlensäure, und mit einem Theile Wasserstoff, als Wasser, entfernt worden ist. Wie bei dem Torf zeigt sich auch bei den fossilen Kohlen, dass der fragliche Zersetzungsprocess sehr verschieden weit vorgeschritten ist oder nicht stets ganz derselbe war. Die fossile Kohle der frühesten Periode, die, welche im älteren Uebergangsgebirge angetroffen wird, enthält nur sehr geringe Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff; sie wird Anthracit genannt; die fossile Kohle der eigentlichen Steinkohlenformation, des Kohlengebirges, und die der secundären Formation (Keuper, Lias) ist reicher an Wasserstoff und Sauerstoff, wenn sie nicht später durch Emporsteigen heisser Gebirgsmassen eine Veränderung erlitt; sie hat den Namen Steinkohle erhalten; die fossile Kohle der tertiären Formation, die über der Kreide liegende Kohle endlich, ist noch weniger reich an Kohlenstoff; sie heisst Braunkohle.

Wenn man daran denkt, dass die fossilen Kohlen durch einen allmälig erfolgenden Zersetzungsprocess entstanden sind, und wenn man berücksichtigt, dass dabei mancherlei Umstände, so die Beschaffenheit der umgebenden Erdschichten, der Feuchtigkeitszustand, die Grösse des Druckes u. m. a. modificirend einwirken konnten, so leuchtet ein, dass die einzelnen Glieder der genannten drei Gruppen von fossiler Kohle keineswegs eine vollkommne Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung, überhaupt in ihren Eigenschaften, zeigen werden. So findet sich Braunkohle, bei welcher die Structur, selbst der zarteren Theile der Pflanzen, aus denen sie entstand, sehr vollständig erhalten ist, welche hellbraune bis dunkelbraune Massen darstellt, deren Bruch der Schichtung und den Fasern des Holzes folgt (Lignit, fossiles Holz),

während es auf der anderen Seite Braunkohlen giebt, welche nur ausnahmsweise erkennbare Pflanzentheile zeigen und als geschichtete Masse von mehr oder weniger dunkler Farbe und erdigem Bruche auftreten (gemeine Braunkohle, erdige Braunkohle).

Die zu Tage geförderte Braunkohle ist vom Grubenwasser durchdrungen, dessen Menge 40 bis 50 Procent beträgt und sich beim Lagern auf 30 bis 20 Procent vermindert. Der Gehalt an unverbrennlichen Theilen ist sehr verschieden, je nachdem der organischen Substanz mehr oder weniger erdige Substanzen, Thon, Sand und Gyps beigemengt sind. Ein sehr unangenehmer Begleiter vieler Braunkohlen ist der Schwefelkies, welcher theils in Nieren, theils fein zertheilt vorkommt. Wird in der Braunkohle die Menge der unorganischen Substanzen, namentlich des Thons und des Schwefelkieses überwiegend, so entsteht daraus die Alaunerde, welche man auf Eisenvitriol und Alaun benutzt.

Die Zusammensetzung der folgenden Braunkohlen von verschiedenen Fundorten mag hier eine Stelle finden, um die Abweichung von der Zusammensetzung des Holzes und Torfes darzuthun.

Braunkohlen.	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst.*)	Asche.	
Lignit von Köln	63,29	4,98	26,24	5,50	(Regnault)
Erdige Braunk. v. Helmstedt	68,57	4,84	19,87	6,72	(Varrentrapp)
Erdige Braunkohle v. Dax .	70,49	5,59	18,93	5,00	(Regnault).

Wie bei dem Torfe kommen auch bei der Braunkohle, in Rücksicht auf ihre Anwendung als Heizmaterial, der Gehalt an Asche, an Feuchtigkeit und das relative Verhältniss von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Betracht, aber nicht minder wichtig ist die grössere oder geringere Cohärenz derselben. Der allgemeinen Anwendung sehr vieler, ihrer Zusammensetzung nach vortrefflichen Braunkohlen steht nämlich das grosse Hinderniss entgegen, dass dieselben beim Austrocknen und beim Transport zu sehr zerbröcklichen, das heisst, fast ganz in sogenanntes Kohlenklein oder in Grus verwandelt werden. Selbst bei dem Abbauen der Braunkohlenlager erhält man nicht selten so viel werthlosen Grus, dass die Anhäufung desselben äusserst lästig wird. Ein anderer Uebelstand ist der Geruch des Brandöls, welchen die Braunkohlen bei dem Verbrennen in gewöhnlichen Feuerungen liefern und welches nicht Jedermann so wenig unangenehm ist, wie dem Chemiker.

Eben so verschieden unter einander als die Braunkohlen sind die eigentlichen Steinkohlen oder Schwarzkohlen, wie man sie auch wohl zu nennen pflegt. Auf der einen Seite den Braunkohlen sich nähernd schliessen sich dieselben auf der anderen Seite dem Anthracit an. Im Allgemeinen besitzen die Steinkohlen eine mehr oder weniger dunkelschwarze Farbe; sie sind schwer, bisweilen stark glänzend, bisweilen matt,

*) und Stickstoff.

immer mehr oder weniger zerklüftet. Von der Structur der Pflanzensubstanz, aus welcher sie entstanden sind, ist meistens nichts zu erkennen; alles lässt schliessen, dass sie sich früher in einem teigigen Zustande befunden haben. Aus der Grube gebracht verlieren sie das Grubenwasser, je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger vollständig. Der Gehalt an Asche, in der Regel geringer als bei dem Torfe und den Braunkohlen, wird bisweilen doch wegen der eingedrungenen fremden erdigen Substanzen beträchtlich. Alkalisalze kommen in der Asche nicht vor. Ein sehr gewöhnlicher Begleiter der Steinkohlen ist der Schwefelkies, welcher oft in äusserst dünnen Schichten die Kohle durchzieht und durch sein Verwittern an der Luft das Zerfallen derselben zu Grus, zu Kohlenklein, bewirkt, der Anwendung zum Ausbringen von Metallen häufig im Wege steht und die Entzündung grosser aufgehäufter Massen bisweilen so sicher und schnell herbeiführt, dass der Gebrauch derselben auf Schiffen ganz unmöglich wird.

Nach dem Alter kann man, wie erwähnt, die Steinkohlen aus dem Kohlengebirge und die Steinkohlen aus der secundären Formation unterscheiden. Nach dem Aeussern unterscheiden die Mineralogen gewöhnlich: die Pechkohle, von starkem Glanze und vollkommen muschligem Bruche; die Schieferkohle, mit deutlich schiefriger Textur; sie wird zur Blätterkohle, wenn die Schichten äusserst dünn sind; die Grobkohle, wenig glänzend mit unebenem grobkörnigen Bruche, im Grossen dickschiefrig.

Nach ihrem Verhalten beim Erhitzen oder beim Verbrennen theilt Karsten die Steinkohlen in Sandkohlen, Sinterkohlen und Backkohlen. Die Sandkohlen erweichen beim Erhitzen nicht, sie geben, gepulvert erhitzt, pulverige Coaks; die Sinterkohlen sintern beim Erhitzen zusammen und geben gesinterte Coaks; die Backkohlen erweichen vollständig beim Erhitzen oder sie schmelzen und liefern deshalb blasige Coaks. Diese Eintheilung ist, abgerechnet davon, dass sie zugleich die grössere oder geringere Anwendbarkeit der Steinkohlen als Heizmaterial ausspricht, dem Chemiker deshalb interessant, weil im Allgemeinen die chemische Zusammensetzung das verschiedene Verhalten im Feuer bedingt. Die Steinkohlen sind nämlich in der Regel um so mehr backend, je mehr der Wasserstoff, bei nicht zu hohem Kohlenstoffgehalte, in überwiegender Menge gegen den Sauerstoff vorhanden ist; die Sandkohlen sind entweder sehr kohlenstoffreich, wasserstoffarm und sauerstoffarm, nähern sich also hinsichtlich der Zusammensetzung dem Anthracit, oder der Sauerstoff überwiegt in denselben sehr den Wasserstoff.

In England unterscheidet man nach Ure: 1) *Cubical coal*, cubische Steinkohle; sie ist schwarz, glänzend dicht, mässig hart, leicht zerreiblich, tritt in rechtwinkligen Stücken auf, von denen die kleineren cubisch sind; sie gehört zum Theil zur Kategorie der Sinterkohle (*open*

burning coal), zum Theil zu der der Backkohle (*caking coal*). Die Sinterkohle zerfällt in grobe Kohle oder Stückkohle (*rough-* oder *clod coals*) und in Kirschenkohle (*cherry coal*). 2) *Splint- or slate-coal*, Schiefer- oder Splitter-Kohle; sie ist graulich schwarz, sehr dicht, viel härter und fester als die vorige, leicht spaltbar wie Schiefer, bricht mit muschligem Bruch, aber sehr schwierig, senkrecht auf die schiefrige Theilung; sie kommt in grossen viereckigen scharfkantigen Brocken aus der Grube, brennt ohne zu backen mit starker Flamme. 3) *Cannel- or Candle-coal* (Kannelkohle); Farbe zwischen sammt- und grauschwarz, wenig glänzend, fast matt, Bruch eben, giebt tropezoidische Bruchstücke, ist so hart wie Schieferkohle. In der Grube wird sie in vierseitig säulenförmigen Massen erhalten, oft mit muschligem Bruche; sie ist äusserst leicht entzündlich, brennt mit langer weisser Flamme, ähnlich wie eine Kerze, daher der Name. Die meiste Kannelkohle backt beim Erhitzen nicht, gehört daher bei aller sonstigen Vortrefflichkeit zur Sandkohle. 4) Glanzkohle, eine anthracitartige Kohle von eisenschwarzer Farbe, welche in Irland *Kilkenny-coal*, in Schottland *blind-coal*, in Wales *malting-coal* oder *stone-coal* genannt wird.

Nur die Resultate von einigen der in so reichlicher Menge vorhandenen Analysen von Steinkohlen mögen hier eine Stelle finden.

Vorkommen der Kohle.	Art der Kohle.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.	Analytiker.
von der Leopoldine, Oberschlesien .	Sandkohle	78,88	2,76	20,47	2,89	Karsten.
von der Königsgrube	Sinterkohle	78,39	3,21	17,77	0,62	„
von Newcastle . . .	Backkohle	87,952	5,24	5,41	1,40	Richardson.
von Blanzy	Sinterkohle	78,26	5,35	16,39	2,28	Regnault.
von Corbeyre, Rive de Gier . . .	Backkohle	87,85	4,90	4,29	3,00	„

Der Stickstoffgehalt der Steinkohlen beträgt ein bis zwei Procent.

Die ungleiche Brauchbarkeit der verschiedenen Steinkohlenarten für verschiedene Zwecke stellt sich schon aus dem Mitgetheilten heraus. Mässig backende, sinternde, Steinkohlen geben ein treffliches Heizmaterial ab, weil sie leicht und willig brennen; sie sind die Kohle für Kesselfeuerungen und für Schmiedefeuer. Stark backende Kohlen erfördern weite Roste und sorgfältige Behandlung im Feuerraume; kann es geschehen, so verwendet man sie gemengt mit Sinterkohlen oder Sandkoh-

len. Je mehr backend im Allgemeinen die Kohle ist, je mehr der Wasserstoff den Sauerstoff überwiegt, eine desto stärkere und leuchtendere Flamme giebt dieselbe bei dem Verbrennen und desto mehr ist sie, wie später ausführlicher besprochen werden wird, zur Darstellung von Leuchtgas anwendbar. Fast nur die Kannelkohle macht hiervon, wie früher erwähnt, eine Ausnahme; sie liefert treffliches Leuchtgas, ohngeachtet sie nicht immer zu den backenden Kohlen gehört (Ure). Die Sandkohle ist schwer entzündlich und brennt mit wenig leuchtender Flamme; sie kommt fast immer nur in geringer Menge als Begleiter anderer Kohlenarten vor und kann daher mit diesen verwerthet werden. Wegen der Dichtigkeit der Kohlen, der Coaks, welche die Steinkohlen beim Verbrennen hinterlassen, erfordern dieselben einen starken Luftzug.

Der Anthracit, die Kohlenblende, ist die Steinkohle aus dem älteren Uebergangsgebirge, bei welcher der Zersetzungsprocess, die Reduction des Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehalts am weitesten vorgeschritten ist oder deren Bildung bei einer Temperatur stattgefunden hat, bei welcher Wasserstoff und Sauerstoff fast vollständig entfernt wurden. Er kommt meist auf Gängen und Klüften im Thonschiefer und der Grauwacke vor, ist derb, besitzt eine eisenschwarze Farbe, starken Glanz, muschligen scharfen Bruch. Die im secundären Gebirge vorkommende anthracitartige Steinkohle ist ein Product der späteren Einwirkung glühender gehobener Gebirgsmassen auf Steinkohlen; sie stellt gleichsam natürliche Coaks dar.

Die folgenden Analysen zeigen, in welchem hohen Grade in den Anthraciten Sauerstoff und Wasserstoff gegen den Kohlenstoff zurücktreten:

Vorkommen.	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst. u. Stickst.	Asche.	
Pennsylvanien, Amerika	90,45	2,43	2,45	4,67	Regnault
Wales, bei Swansea	92,56	2,33	2,53	1,58	Regnault
Rolduc bei Achen	91,98	3,92	3,16	0,94	Regnault
Isère	94,00	1,49	0,88	4,00	Jacquelin.

Der Anthracit verbrennt ohne Flamme und erzeugt keinen Russ, aber er lässt sich wegen der derben Beschaffenheit und wegen seiner Dichtigkeit nur äusserst schwierig entzünden, so dass man ihn wohl auch unverbrennliche Steinkohle zu nennen pflegt.

Wie im Allgemeinen der oft erwähnte Zersetzungsprocess, dem die fossilen Brennstoffe ihre Entstehung verdanken, bei der Bildung von Torf, Braunkohlen, Steinkohlen fortschreitet, ergiebt sich recht deutlich aus der Zusammenstellung mehrerer Analysen dieser Substanzen, wo der Gehalt an Asche in Abrechnung gebracht ist (Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie).

	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst.
Holzfaser	52,65	5,25	42,10
Torf von Vulcaire	60,44	5,96	33,60
Lignit von Köln	66,96	5,27	27,76
Erdige Braunkohle von Dax	74,20	5,89	19,90
Steinkohle v. St. Colomb., secundär	76,18	5,64	18,07
Steinkohle v. R. de Gier, Corbeyre, Kohlengebirge	90,50	5,05	4,40
Anthracit, Mayenne, Uebergangget.	92,85	3,46	3,19

Obgleich bei der Entstehung der fossilen Heizstoffe der Gehalt an Kohlenstoff fortwährend steigt, der Gehalt an Sauerstoff abnimmt, so darf man doch keineswegs glauben, dass nicht gleichzeitig dabei Kohlenstoff ausgeschieden wurde. Es ist gewiss, dass der Sauerstoff zum grossen Theil mit Kohlenstoff zu Kohlensäure: CO_2 verbunden austritt, aber da 1 Aeq. Kohlenstoff 75 wiegt, 2 Aeq. Sauerstoff aber 200 wiegen, so werden auf 200 Gewichtstheile Sauerstoff stets nur 75 Gewichtstheile Kohlenstoff entfernt. Das Vorkommen von Kohlenwasserstoffgas in den Steinkohlengruben macht es wahrscheinlich oder gewiss, dass bei der Zersetzung gleichzeitig auch die Bildung von diesem Gase stattfand. Nach Liebig kann man sich die Entstehung einer Newcastler Splintkohle aus Holzsubstanz etwa auf folgende Weise denken:

Verhältniss der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Aequivalente im Holze					36 C 22 H 22 O
hiervon ab	9 Aeq. Kohlensäure	9 C		18 O	12 C 9 H 21 O
	3 Aeq. Wasser		3 H	3 O	
	$1^1/_2$ Aeq. Grubengas	3 C	6 H		
				bleibt	24 C 13 H 1 O,

was das Verhältniss der Bestandtheile in der erwähnten Kohle ausdrückt.

Wenn man Holz in einer Retorte erhitzt, so treten die Elemente desselben zu neuen einfacheren Verbindungen, zu Brandölen (Theer), Wasser, Kohlensäure u. s. w. zusammen und es bleibt ein Rückstand, welcher Kohle genannt wird, wie es Seite 646 ausführlich besprochen worden ist. Die bei dieser Zersetzung des Holzes stattfindende Wiedervereinigung der Elemente desselben zu neuen Verbindungen, so z. B. die Vereinigung seines Sauerstoffs mit seinem Wasserstoff zu Wasser, seines Sauerstoffs mit seinem Kohlenstoff zu Kohlensäure ist von keiner Wärmeentwickelung begleitet; sie erfolgt ohne diese, wie bei einer Zersetzung in Folge gegenseitigen Austausches (der doppelten Wahlverwandtschaft). Man kann also nicht sagen, dass der Sauerstoff des Holzes, bei der Verkohlung in verschlossenen Gefässen, bei der trockenen Destillation, den Wasserstoff des Holzes zu Wasser verbrenne, das Holz verhält sich dabei vielmehr so, als kämen darin Wasserstoff und Sauerstoff schon zu Was-

ser verbunden vor. Bei der Verbrennung des Holzes, der Heizmaterialien überhaupt, wird nun natürlich der Sauerstoff, welchen dieselben enthalten, ebenfalls in Verbindung mit Wasserstoff und Kohlenstoff ohne Wärmeentwickelung ausgeschieden und hieraus ergiebt sich, dass die Heizkraft eines Heizmaterials um so geringer sein wird, je reicher es an Sauerstoff ist, weil in diesem Falle ein Theil der brennbaren Elemente desselben, des Wasserstoffs und Kohlenstoffs, gleichsam als schon durch diesen Sauerstoff verbrannt darin anzunehmen ist. Die nutzbare Menge der brennbaren Elemente eines Heizmaterials besteht daher in dem Reste, welcher bleibt, wenn man für den vorhandenen Sauerstoff so viel Wasserstoff abzieht, als erforderlich ist, um damit Wasser zu bilden — also für 8 Thle. Sauerstoff 1 Thl. Wasserstoff — und so viel Kohlenstoff als nöthig ist, um Kohlensäure zu geben — also auf 16 Thle. Sauerstoff 6 Thle. Kohlenstoff oder auf 8 Thle. Sauerstoff 3 Thle. Kohlenstoff. —

Aus dem eben Besprochenen ergiebt sich auch der Nutzen der Verkohlung des Holzes und der sauerstoffreicheren Heizmaterialien überhaupt. Die Verkohlung bezweckt, durch Entfernung des Sauerstoffs, eine Concentration des Kohlenstoffs. 100 Pfund Holz von gewöhnlicher Beschaffenheit enthalten nur 40 Pfund Kohlenstoff; sie enthalten 60 Pfd. Wasserstoff und Sauerstoff theils als Wasser (20 Proc.), theils nicht als solches, aber doch in dem Verhältnisse, in welchem beide Elemente Wasser bilden können, wenn man von dem geringen Ueberschusse an Wasserstoff absieht. Werden nun, durch Verkohlung, der Wasserstoff und Sauerstoff entfernt, so bleibt Kohle zurück, deren Heizkraft bei gleichem Gewichte sich zur Heizkraft des Holzes, wie 100 : 40, verhalten muss, wenn man auch auf nichts weiter als auf die Menge der vorhandenen brennbaren Substanz Rücksicht nimmt. Eben so wird das Volumen der brennbaren Substanz bei der Verkohlung auf ein kleineres Volumen zurückgeführt. Setzt man das Gewicht eines Preuss. Cubikfusses Buchenholz = 40 Pfd., so enthält derselbe nahe 18 Pfd. brennbare Theile; 1 Cubikfuss Buchenkohle enthält nur brennbare Substanz und wiegt 24 Pfd.; es ist also durch die Verkohlung die brennbare Substanz per Cubikfuss um $^1/_3$ vermehrt worden (Knapp).

Bei der Beurtheilung der nutzbaren Heizkraft des Holzes und der Holzkohle kommt aber auch noch in Betracht, dass die bei dem Verbrennen des Kohlenstoffs des Holzes frei werdende Wärme theilweis verbraucht wird zur Verdampfung des Wassers, welches in dem Holze schon enthalten ist oder welches aus den Elementen des Holzes entsteht, während bei der Verbrennung der Holzkohle dieser Wärmeverlust nicht stattfindet oder doch bei weitem nicht in so hohem Maasse.

Aus den beiden eben besprochenen Ursachen, nämlich weil das Holz und der Torf in gleichem Volumen weit weniger brennbare Substanzen enthalten, als die Holzkohle enthält, und weil bei der Verbrennung derselben das vorhandene oder entstehende Wasser verdampft werden muss

kann man im Allgemeinen damit nicht eine so hohe Temperatur erzeugen, als mit Holzkohlen, kann man dieselben z. B. meistens nicht zum Ausbringen der Metalle benutzen. Diejenigen Heizmaterialien, welche sehr dicht sind und welche wenig oder keinen Sauerstoff enthalten, wie die Coaks, sind zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen vorzüglich geeignet.

Die Verkohlung des Holzes ist immer als ein für manche Fälle unvermeidliches Uebel zu betrachten, theils weil die Erhitzung des Holzes einen directen Aufwand an Brennmaterial erfordert oder auf Kosten von einem Theile des Kohlenstoffs des Holzes selbst ausgeführt werden muss, theils weil dabei der Sauerstoff und Wasserstoff des Holzes mit einem Theile des Kohlenstoffs in Verbindung treten. Man erhält, wie früher angegeben, bei der Verkohlung keineswegs die 40 Proc. Kohlenstoff des Holzes, sondern nur etwa 20 und einige Proc. Wird das Holz unverkohlt verbrannt, so wird wenigstens theilweis derjenige Kohlenstoff mit benutzt, welcher bei der Verkohlung in den Theer, die Kohlenwasserstoffe und das Kohlenoxydgas eingeht. — Der Anwendung der Torfkohle steht in den meisten Fällen die grosse Lockerheit und die Zerbrechlichkeit entgegen, welche den Transport derselben nicht gestattet. — Das Verkohlen der Steinkohlen bezweckt ebenfalls die Entfernung von Sauerstoff, also Concentrirung der brennbaren Substanz; sie bezweckt aber auch die Verwandlung eines schmelzbaren Heizmaterials (der Backkohle) in ein unschmelzbares und die Entfernung, das heisst Zerstörung, des Schwefeleisens, welches, wie früher angeführt, die Steinkohle sehr häufig begleitet und welches deren Anwendung zu metallurgischen Zwecken entgegen steht. Wegen des letzteren Zweckes pflegt das Verkohlen der Steinkohlen auch wohl das Abschwefeln genannt zu werden.

Die relative Heizkraft der verschiedenen Heizmaterialien drückt man auf verschiedene Weise aus. Man giebt entweder die Anzahl von Pfunden Eis von 0° an, welche durch die Verbrennung von einem Pfunde des Heizmaterials geschmolzen, das heisst, in Wasser von 0° C. verwandelt werden kann, oder man giebt die Anzahl der Pfunde Wasser an, welche durch ein Pfund des Heizmaterials von 0 bis 100° C. erhitzt werden kann, oder man nennt die Anzahl der Pfunde Wasser von 100° C., oder von 0° C., welche sich dadurch verdampfen lässt. Leicht ist es, die Zahlen dieser verschiedenen Ausdrucksweisen auf einander zu reduciren. Man hat nur daran zu denken, dass ein Pfund Eis von 0° C. 75 Grade Wärme bedarf (nach neueren Versuchen 79 Grade), um in Wasser von 0° C. verwandelt zu werden, und dass man einem Pfunde Wasser von 100° C. noch $5^1/_2$mal so viel Wärme, als es zu seiner Erhitzung von 0 bis 100° bedarf, also noch 550° Wärme zuführen muss, um es in Dampf von 100° C. zu verwandeln. Schmilzt z. B. ein Heizmaterial 100 Pfd. Eis, so wird dasselbe im Stande sein, 75 Pfd. Wasser von 0° bis 100° C. zu erhitzen, oder $\frac{75}{5,5} = 13,6$ Pfd. Wasser von 100° C. oder

$\frac{75}{6,5}$ = 11,5 Pfd. Wasser von 0° C. in Dampf zu verwandeln. Unter einer Wärmeeinheit oder einem Grade Wärme pflegt man bei uns meistens die Menge von Wärme zu verstehen, welche nöthig ist, um ein Pfund Wasser um einen Celsius'schen Grad des Thermometers zu erhitzen. 10 Pfd. Wasser von 100° C. enthalten hiernach 1000 Wärmeeinheiten, 10 Pfd. Wasserdampf von 100° C. enthalten 6500 Wärmeeinheiten, nämlich 1000 frei und 5500 gebunden. Benutzt man die Réaumur'sche Thermometerscala, so wird die Wärmeeinheit = 1 Pfd. Wasser um 1° R.; 80° R. Wärmeeinheiten sind dann 100° C. Wärmeeinheiten. In Frankreich nennt man eine Wärmeeinheit die Menge von Wärme, welche erforderlich ist, um 1 Grm. Wasser um 1° C. zu erhitzen. 1 Kilogr. Wasser um 100° C. erhitzt also = 100,000 Wärmeeinheiten.

Aus den Versuchen von Despretz hat sich ergeben, dass 1 Pfd. reine Kohle (Kohlenstoff) bei der Verbrennung 78,15 Pfd. Wasser von 0° bis 100° C. zu erhitzen im Stande ist, also 7815 Wärmeeinheiten liefert, dass hingegen 1 Pfd. Wasserstoff 236,4 Pfd. Wasser um dieselbe Anzahl von Graden erhitzen kann, also 23640 Wärmeeinheiten liefert. Man nennt diese Wärmemengen den absoluten Wärme-Effect. Betrachtet man die beiden Zahlen näher, so ergiebt sich, dass die letztere fast genau das Dreifache der erstern ist. Da sich nun 1 Pfd. Kohlenstoff, bei der Verbrennung zu Kohlensäure, mit 2,66 Pfd. ($2^2/_3$ Pfd.) Sauerstoff und 1 Pfd Wasserstoff bei der Verbrennung mit 8 Pfd., also genau mit $3 \times 2,66$ Pfd., Sauerstoff verbindet, so scheint hieraus zu folgen, dass die bei der Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser frei werdende Wärme in directem Verhältnisse steht mit der Menge des bei der Verbrennung consumirten Sauerstoffs. Weil also 1 Pfd. Wasserstoff zu der Verbrennung dreimal so viel Sauerstoff bedarf als 1 Pfd. Kohlenstoff, so wird bei der Verbrennung jenes dreimal so viel Wärme frei als bei der Verbrennung dieses. Hiernach sind 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 3 Gewichtstheile Kohlenstoff hinsichtlich des Heizvermögens Aequivalente für einander. Durch einfache Rechnung findet man, dass 1 Pfd. Sauerstoff bei seiner Vereinigung mit Wasserstoff und Kohlenstoff so viel Wärme liefert, dass ohngefähr $29^1/_2$ nämlich $\frac{236,4}{8}$ oder $\frac{78,15}{2,66}$ Pfd. Wasser von 0° bis 100° C. erhitzt werden können (siehe übrigens S. 33).

Schon ältere Versuche von Dulong liessen gegen die Richtigkeit der angegebenen Beziehung zwischen der Menge von Wärme, welche bei der Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenstoff frei wird und dem Verbrauche an Sauerstoff, welcher dabei stattfindet, — welche Beziehung das Welter'sche Gesetz genannt worden ist — Zweifel hegen, und neuere Versuche haben diese Zweifel als begründet erwiesen, haben die Unhaltbarkeit des Welter'schen Gesetzes dargethan.

Der absolute Wärme-Effect des Kohlenstoffs ist durch diese Versuche nicht verändert worden, Grassi fand denselben im Mittel = 7714 Wärmeeinheiten (anstatt 7815 wie ihn Despretz fand), Favre und Silbermann fanden ihn 8086, Andrews 7678 Wärmeeinheiten. Er kann deshalb, nach Scheerer, in runder Zahl zu 8000 Wärmeeinheiten angenommen werden, wonach 1 Pfund Kohle bei ihrer Verbrennung zu Kohlensäure 80 Pfd. Wasser von 0° bis 100° C. erhitzt.

Der absolute Wärme-Effect des Wasserstoffs, welcher von Despretz zu 23640 Wärmeeinheiten gefunden war, nämlich 3 Mal so gross als der des Kohlenstoffs, wurde schon früher von Dulong zu 34800, und neuerlichst von Favre und Silbermann zu 34188, von Grassi zu 34666, von Andrews zu 33808 Wärmeeinheiten gefunden. Man kann ihn deshalb in runder Zahl, mit Scheerer (siehe dessen treffliches Werk: Lehrbuch der Metallurgie, Bd. 1, S. 382) zu 36000 Wärmeeinheiten, nämlich $4\frac{1}{2}$ Mal so gross als den des Kohlenstoffs annehmen, wonach 1 Pfund Wasserstoff bei der Verbrennung zu Wasser 360 Pfund Wasser von 0° bis 100° C. erhitzt.

Nach diesen Zahlen liefert 1 Pfd. Sauerstoff, wenn es Kohle zu Kohlensäure verbrennt: 3000 Wärmeeinheiten $\left(\frac{8000}{2{,}66}\right)$, wenn es aber Wasserstoff verbrennt 4500 Wärmeeinheiten $\left(\frac{36000}{8}\right)$, also nicht eben so viel, wie es das Welter'sche Gesetzt fordert, sondern $1\frac{1}{2}$ Mal so viel *).

Aus der Zusammensetzung der Heizmaterialien und dem auf angegebene Weise gefundenen absoluten Wärme-Effecte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, oder wenn man will des Sauerstoffs, pflegt man gewöhnlich die Heizkraft der Heizmaterialien zu berechnen.

Man berechnet nämlich, wie viel Wasserstoff der in dem Heizmateriale enthaltene Sauerstoff in Anspruch nimmt und erhält so als Rest die Menge des Wasserstoffs, welche nebst dem Kohlenstoffe wirklich unter Wärmeentwickelung verbrannt wird (siehe oben Seite 719). Für jeden Gewichtstheil Kohlenstoff wird dann angenommen, dass er 80 Gewichtstheile Wasser von 0° bis 100° C. erhitzen könne, weil der Kohlenstoff 8000 Wärmeeinheiten liefert, für jeden Gewichtstheil Wasserstoff berechnet man das $4\frac{1}{2}$fache dieser Menge, weil der Wasserstoff

*) Wenn der Kohlenstoff nicht zu Kohlensäure, sondern zu Kohlenoxyd verbrennt, so liefert er, nach Favre und Silbermann 2480 Wärmeeinheiten. Der absolute Wärme-Effect des Kohlenoxyds ist noch nicht einigermassen sicher ermittelt, er wurde von Einigen zwischen 2403 und 2466, von Andern nur zwischen 1857 bis 1876 gefunden. Der absolute Wärme-Effect des leichten Kohlenwasserstoffgases kann zu 13000, das des schweren Kohlenwasserstoffgases zu 12000 gesetzt werden (Scheerer a. a. O., Seite 283; Andrews, Pharmaceutisches Centralblatt, 1848, S. 405.)

36000 Wärmeeinheiten giebt, oder man bringt bequemer einen Gewichtstheil Wasserstoff für $4^1/_2$ Gewichtstheile Kohlenstoff in Rechnung.

Es soll z. B. die Heizkraft des vollkommnen trocknen Buchenholzes berechnet werden. Nach den Analysen von Petersen und Schödler enthält dasselbe in 100 Pfdn.: Kohlenstoff 48,53, Wasserstoff 6,8, Sauerstoff 45,17 Pfd. Da sich der Sauerstoff mit dem achten Theile seines Gewichts Wasserstoff zu Wasser verbindet, so sind für 45,17 Pfd. Sauerstoff $\frac{45,17}{8} = 5,65$ Pfd. Wasserstoff in Abrechnung zu bringen, wonach 0,65 Pfd. Wasserstoff und 48,53 Pfd. Kohlenstoff, als Wärme liefernd, übrig bleiben. Setzt man für 0,65 Pfd. Wasserstoff das $4^1/_2$fache Gewicht Kohlenstoff, also 2,9 Pfd., so hat man im Ganzen fast genau 51,5 Pfd. heizenden Kohlenstoff. 51,5 Pfd. Kohlenstoff sind aber im Stande, $51,5 \times 80 = 4120$ Pfd. Wasser um 100 Grad zu erhitzen, und dies ist natürlich auch die Menge Wasser, welche 100 Pfd. getrocknetes Buchenholz werden zu erhitzen im Stande sein. 1 Pfd. Buchenholz kann also hiernach 41,2 Pfd. Wasser vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte bringen *).

Das gleiche Resultat ergiebt sich, wenn man für den wirksamen (wärmeerzeugenden) Kohlenstoff und Wasserstoff, die zum Verbrennen erforderliche Menge Sauerstoff berechnet, und für jedes Pfund desselben beim Kohlenstoff 3000 beim Wasserstoff 4500 Wärmeeinheiten in Anschlag bringt. Auch hier kann man wieder das Anderthalbfache des zum Verbrennen des Wasserstoffs nöthigen Sauerstoffs in Rechnung bringen, um als Multiplicator nur die Zahl 3000 oder 30 zu haben. Nach unserm Beispiele sind in 100 Pfund Buchenholz 0,65 Pfd. wärmeerzeugender Wasserstoff vorhanden; sie bedürfen $0,65 \times 8 = 5,2$ Pfd. Sauerstoff zum Verbrennen, wofür $1^1/_2 \times 5,2 = 7,8$ Pfd. zu setzen. Die 48,53 Pfd. Kohlenstoff des Holzes haben $48,53 \times 2,66 = 129$ Pfd. Sauerstoff zum Verbrennen nöthig; die ganze Menge des Sauerstoffs beträgt also $7,8 + 129 = 136,8$ Pfd. für 100 Pfd. Holz; für 1 Pfd. Holz daher 1,368 Pfd. Die Wärmemenge, welche 1 Pfd. Holz liefert, beträgt hiernach also $1,368 \times 3000 = 4104$ Wärmeeinheiten, das heisst, 1 Pfd. Holz erhitzt 41 Pfd. Wasser von 0° bis 100° C.

Auf die, wie gesagt jetzt nicht mehr haltbare Ansicht, dass gleiche Mengen Sauerstoff, mögen sie Kohlenstoff oder Wasserstoff verbrennen, gleiche Mengen von Wärme liefern, gründet sich ein Verfahren der Bestimmung der Heizkraft der Heizmaterialien, welches von Berthier zuerst angewandt wurde und welches nach ihm sehr häufig

---

*) Früher, als das Welter'sche Gesetz Geltung hatte, war es gleichgültig, ob man den Sauerstoff dem Wasserstoffe oder dem Kohlenstoffe zutheilte. Jetzt ist dies natürlich nicht der Fall und schon hieraus ergiebt sich die Unsicherheit dieser Berechnungsweise. Theilt man in dem angeführten Beispiele den Sauerstoff des Holzes dem Kohlenstoffe zu, so bleiben nahe an 60 Pfund nutzbarer Kohlenstoff (1 Pfund Wasserstoff = $4^1/_2$ Pfd. Kohlenstoff gesetzt).

befolgt worden ist. Man mengt nach demselben eine gewogene Menge des höchst fein zertheilten Brennstoffes mit einem grossen Ueberschusse von gelber Bleiglatte, bringt das Gemenge in einen irdenen Tiegel, bedeckt es mit einer Lage Bleiglatte und erhitzt es in einem Windofen. Der Sauerstoff der Bleiglätte verbrennt den wärmeliefernden Kohlenstoff und Wasserstoff, das ist den Antheil dieser Elemente, welcher nicht schon von dem Sauerstoff des Brennstoffs selbst mit Beschlag belegt ist, und für jedes Aequivalent Sauerstoff (100 Gewichtstheile) wird ein Aequivalent (1294,5 Gewichtstheile) metallisches Blei ausgeschieden. Man hat daher nur nöthig, den nach dem Erhitzen am Boden des Tiegels befindlichen Regulus zu wägen und daraus die Menge des verbrauchten Sauerstoffs zu berechnen. Da ein Gewichtstheil Kohlenstoff 2,66 Gewichtstheile Sauerstoff zur Verbrennung bedarf und diese, aus der Bleiglätte genommen, 34,5 Gewichtstheile Blei zurücklassen, und da, wie oft besprochen, ein Gewichtstheil Kohle so viel Wärme giebt, dass dadurch 80 Gewichtstheile Wasser von 0° auf 100° C. gebracht werden können, so wird ein Gewichtstheil reducirtes Blei $\frac{80}{34,5} = 2,32$ Gewichtstheilen Wasser entsprechen. Man hat daher nur nöthig, die Gewichtsmenge des reducirten Bleis mit 2,32 zu multipliciren, um die Gewichtsmenge Wasser zu erfahren, welche durch den Brennstoff um 100° C. erhitzt werden kann. Ein Gewichtstheil Buchenholz reducirt z. B. aus Bleiglätte 14 Gewichtstheile Blei; dies giebt $14 \times 2,32$, also 32,48 Gewichtstheile Wasser. Zur Erlangung möglichst gleicher Resultate ist, nach Winkler, Folgendes zu beobachten. Das zu prüfende Heizmaterial muss in ein höchst feines Pulver verwandelt und auf das Innigste mit der sehr fein gepulverten Glätte gemengt werden; das Gemenge muss sorgfältig mit Glätte bedeckt und bei dem Einsetzen des Tiegels in den Ofen muss dahin gesehen werden, dass sich die bedeckende Lage nicht verschiebt; der Tiegel darf, um Verlust durch Uebersteigen zu vermeiden, nur auf ein Drittheil angefüllt werden und der erhaltene Regulus muss sorgfältig von der anhängenden Glätte durch Abbürsten gesäubert werden. Wie sich aus dem oben Mitgetheilten ergiebt, ist das Verfahren jetzt nur noch anwendbar für Heizmaterialien, welche keinen, oder doch nur eine nicht beachtenswerthe Menge wärmeerzeugenden Wasserstoff enthalten.

Das auf die eine oder andere Weise berechnete Heizvermögen der Heizmaterialien ist das sogenannte theoretische, welches natürlich in der Praxis nie erreicht werden kann, weil bei der Berechnung keine Rücksicht genommen ist auf die manchfachen in der Praxis unvermeidlichen Ursachen des Wärmeverlustes.

Wenn man berücksichtigt, welche Verschiedenheit der Torf, die Braunkohle, die Steinkohle hinsichtlich des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, an Asche, und an Feuchtigkeit zeigen, so ersieht man sogleich, dass sich nichts allgemein Gültiges über die Heizkraft dieser Heizstoffe

sagen lässt. Vom Holze pflegt gewöhnlich angenommen zu werden, dass gleiche Gewichte der verschiedenen Arten desselben, bei gleichem Feuchtigkeitszustande, gleich viel Wärme bei der Verbrennung liefern, und wenn man das sehr harzhaltige Holz ausschliesst, so dürfte diese Annahme nicht viel von der Wahrheit abweichen. Dass sie nicht völlig der Wahrheit entspricht, berechtigt die, von der Zusammensetzung der Holzfaser abweichende, Zusammensetzung vieler Saftbestandtheile zu glauben. Hartig erhielt bei calorimetrischen Versuchen, welche er mit Eichenholz anstellte, bemerkenswerth verschiedene Mengen von Wärme, je nachdem er das Kernholz oder das Splintholz in dem calorimetrischen Apparate verbrannte.

Wie viel von der im Calorimeter oder auf andere Weise gefundenen oder aus der Zusammensetzung berechneten Heizkraft der verschiedenen Heizmaterialien in der Praxis wirklich nutzbar verwandt wird, muss man für die speciellen Fälle der Heizung oder Erhitzung ermitteln. Dass sich Allgemeines hierüber nicht sagen lässt, lehrt leicht die Vergleichung einer Kesselfeuerung mit einem Schmiedefeuer. Bei einer Kesselfeuerung können die aus dem Feuerraume entweichenden Gase und Dämpfe mit einer Temperatur von ohngefähr 150° C. in den Schornstein treten, während sie aus einem Schmiedefeuer, worin Eisen weissglühend gemacht wird, mit einer Temperatur von vielleicht 1000° C. aufsteigen; es wird daher von der gleichen Menge der Gase und Dämpfe, welche den Feuerraum verlassen, im letzteren Falle siebenmal so viel Wärme entführt werden als im ersteren Falle. Deshalb ist die Anwendung der aus Schmelzöfen u. s. w. aufsteigenden Gase zu anderweitiger Erhitzung so vortheilhaft.

Nach den oben (S. 724) mitgetheilten Berechnungen giebt 1 Pfd. trockenes Buchenholz bei der Verbrennung, der Theorie nach, so viel Wärme, dass dadurch in gerader Zahl 41 Pfd. Wasser vom Gefrierpunkte bis zum Siedpunkte erhitzt werden können. Sehen wir zu, wie viel in der Praxis, bei einer Kesselfeuerung, 1 Pfd. gewöhnliches lufttrockenes Buchenholz wird zu leisten im Stande sein. Das lufttrockene Buchenholz enthält nur $^4/_5$ trockene Holzsubstanz, es enthält $^1/_5$ Wasser (20 Proc.) und 1 Pfd. desselben würde daher schon deshalb nur $^4/_5 \times 41$, das ist 32,8 Pfd. Wasser von 0 bis 100° C. erwärmen können. Aber das $^1/_5$ Pfd. Wasser, welches in dem Pfunde Buchenholz enthalten ist, so wie die $^2/_5$ Pfd. Wasser, welche aus dem Wasserstoff und Sauerstoff des Holzes bei der Verbrennung entstehen (den Kohlenstoffgehalt des Holzes zu 40 Proc. angenommen), also $^3/_5$ Pfd. Wasser müssen bei dem Verbrennen des Holzes verdampft werden. $^3/_5$ Pfd. Wasser bedürfen, um in Dampf verwandelt zu werden, so viel Wärme, als hinreicht, $^3/_5 \times 6,5$ Pfd. Wasser, das ist 3,9 Pfd. Wasser, um 100 Grade zu erhitzen. Diese 3,9 Pfd. abgezogen von 32,8 Pfd., verbleiben 28,9 Pfd. Wasser, als die Menge, welche durch 1 Pfd. Buchenholz von 0 bis 100° C. erwärmt werden kann. Nun ist aber noch die Wärme in Anschlag zu bringen, welche

die zum Verbrennen des Holzes erforderliche Luft durch den Schornstein entführt. Der Berechnung nach bedarf 1 Pfd. lufttrockenes Holz ohngefähr 6 Pfd. Luft zur Verbrennung; aber da der Luft, bei der Verbrennung, der Sauerstoff niemals vollständig entzogen wird, so muss man mindestens die doppelte Menge, also 12 Pfd. Luft zuführen. Nehmen wir an, dass die Luft mit einer Temperatur von 20° C. in die Feuerung tritt und dass die heissen Gase mit einer Temperatur von 120° C. in den Schornstein entweichen, so müssen diese 12 Pfd. Luft um 100 Grade erhitzt werden. Setzen wir die specifische Wärme dieser Gase gleich $^1/_4$ von der specifischen Wärme des Wassers, so wird die zur Erhitzung der 12 Pfd. Luft erforderliche Wärme hinreichen, um 3 Pfd. Wasser um 100 Grade zu erhitzen. Hierdurch reducirt sich also die Menge von Wasser, welche durch 1 Pfund lufttrockenes Buchenholz von 0 bis 100 Grad erwärmt werden kann auf 25,9 Pfd. Berücksichtigt man nun noch den Wärmeverlust durch das Mauerwerk, durch den Kessel, durch einen etwaigen grösseren Ueberschuss an Luft, durch unvollständige Verbrennung, so leuchtet ein, dass die Menge von Wasser, welche sich in der Praxis wirklich durch 1 Pfd. Buchenholz erhitzen lässt, noch weit geringer sein muss.

Bei Versuchen, welche durch den hessischen Gewerbeverein angestellt wurden, verdampfte 1 Pfd. Kohlengries 5,201 Pfd.; 1 Pfd. seit zwei Jahren gefälltes Buchenholz 2,075 Pfd.; 1 Pfd. Torf 1,992 Pfd. Wasser von 0°. Nach Karmarsch verdampfte gelber Rasentorf pro Pfund 1,78 Pfd., brauner und schwarzer 2,03 Pfd; Erdtorf 1,98 und Pechtorf 2,08 Pfd. Wasser. Bei einer Zimmerheizung, wo der Rauch mit einer Temperatur von 75 bis 100° C. in den Schornstein entwich, wurden 100 Pfd. lufttrockenes Buchenholz durch 48 Pfd. Steinkohlen ersetzt. Am genauesten ist der Nutzeffect der verschiedenartigen englischen Steinkohlen für die Heizung von Dampfkesseln ermittelt worden. Wie sehr verschieden gross indess der Nutzeffect nach der Beschaffenheit der Kohle und nach der Anlage der Feuerung ist, ergiebt sich aus den abweichenden Angaben darüber. Nach Fyfe verdampft 1 Pfd. schottische Kohle nur zwischen 5,6 bis 6,6 Pfd. Wasser von 0°, während Watt als höchstes Resultat 7,6 Pfd., Parkes 8,68 Pfd. und Henwood sogar 9,96 Pfd. angiebt. Die Heizkraft der Coaks verhält sich zu der der Steinkohlen ohngefähr wie 4 : 3 (Knapp's Lehrbuch).

Schon seit langer Zeit weiss man, dass eine geringe Menge von Wasserdampf, die man zu einem starken Feuer treten lässt, die Lebhaftigkeit der Verbrennung erhöht, dass z. B. das Einspritzen geringer Mengen von Wasser bei einer Feuerbrunst das Feuer noch mehr anfacht. Um von dieser Wirkung des Wasserdampfs Nutzen zu ziehen, stellt man wohl unter den Rost der Feuerungen einen Behälter mit Wasser. Die strahlende Wärme des Feuers verdampft das Wasser und der Wasserdampf tritt zu dem Feuer. In neuerer Zeit hat Fyfe direct Wasserdampf in den Feuerraum der Dampfkesselfeuerungen eingeleitet und er will da-

durch eine Ersparniss an Heizmaterial im Betrage von gegen 40 Proc. erzielt haben.

Die Menge der bei einer Verbrennung auftretenden Wärme wird durch drei Factoren bestimmt, nämlich durch die Vereinigungswärme, das heisst die Wärme, welche in Folge der chemischen Vereinigung frei wird, durch die latente Wärme und durch die specifische Wärme der bei der Verbrennung thätigen Körper und der Verbrennungsproducte. Die grösste Menge von Wärme muss auftreten, wenn sich zu der Vereinigungswärme noch die latente Wärme der bei der Verbrennung thätigen Substanzen addirt und wenn die specifische Wärme des Verbrennungsproducts kleiner ist als die seiner Bestandtheile; die geringste Menge von Wärme muss sich zeigen, wenn von der Vereinigungswärme ein Theil zur Gasbildung benutzt, also latent wird, und wenn die specifische Wärme des Verbrennungsproducts grösser ist als die seiner Bestandtheile.

Ein paar Beispiele, bei denen der eine Factor, die specifische Wärme, unberücksichtigt bleiben mag, werden das Gesagte noch mehr verdeutlichen. Verbrennt Phosphor zu Phosphorsäure, so besteht die freiwerdende Wärme aus der Summe der Vereinigungswärme und der latenten Wärme des Sauerstoffgases, denn das Verbrennungsproduct, die Phosphorsäure, ist starr. — Verbrennt Wasserstoff in Sauerstoffgas zu Wasser, so ist in dem Falle, wo der Wasserdampf verdichtet wird, die auftretende Wärme die Summe der Vereinigungswärme und der latenten Wärme des Wasserstoffs und Sauerstoffs. — Verbrennt Kohlenstoff zu Kohlensäure, so wird der Kohlenstoff in Gas verwandelt, da das Verbrennungsproduct gasförmig ist; aber das Volumen des Sauerstoffgases ändert sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs in demselben nicht, was anzeigt, dass das Kohlenstoffgas, nach der Verbrennung, einen Theil von dem Volumen des Sauerstoffgases ausmacht. Nimmt man an, dass der Kohlenstoff geradezu auf Kosten des verdichteten Antheils Sauerstoff gasförmig wird, so muss die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure frei werdende Wärme, welche, wie wir aus Früherem wissen, 8000 Wärmeeinheiten beträgt, genau aus der Vereinigungswärme bestehen. — Ganz anders verhält es sich bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd. Das Sauerstoffgas verdoppelt sein Volumen, wenn es in Kohlenoxydgas verwandelt wird; von der Vereinigungswärme muss daher abgezogen werden die Menge von Wärme, welche bei der Bildung von Kohlenstoffgas latent wird. Favre und Silbermann fanden, dass 1 Gewichtstheil Kohlenoxydgas bei seiner Verbrennung 2403 Wärmeeinheiten erzeugt; $2^1/_3$ Gewichtstheile Kohlenoxyd, das ist die Menge worin 1 Gewichtstheil Kohlenstoff enthalten ist, liefern hiernach $2403 \times 2^1/_3 = 5607$ Wärmeeinheiten. Zieht man diese Zahl von 8086, das ist von der Wärmemenge, welche nach Favre und Silbermann 1 Gewichtstheil Kohlenstoff bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure liefert (wofür wir in gerader Zahl 8000 gesetzt haben), ab, so

bleibt 2479 als die Zahl der Wärmeeinheiten, welche bei der Verbrennung von 1 Gewichtstheil Kohlenstoff zu Kohlenoxyd frei werden (siehe oben Seite 723). Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure wird also über dreimal mehr Wärme frei, als bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd. Bedeutender Wärmeverlust muss daher bei unvollständiger Verbrennung des Kohlenstoffs eines Heizmaterials stattfinden und eben so muss eine beträchtliche Menge von Wärme absorbirt werden, wenn das bei der Verbrennung entstandene Kohlensäuregas mit glühenden Kohlen in Berührung kommt und so Gelegenheit erhält, sich in Kohlenoxydgas zu verwandeln, wie es der Fall ist in den Schachtöfen (siehe Scheerer a. o. a. O. 388, auch Berzelius Jahresbericht 22, Seite 77, wo Ebelmen, aus den von Dulong gefundenen Zahlen, ein anderes Verhältniss berechnet hat). Da bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure nur doppelt soviel Sauerstoff consumirt wird, wie bei der Verbrennung desselben zu Kohlenoxyd, so zeigt sich auch hier die Unhaltbarkeit des Welter'schen Gesetzes oder es zeigt sich wenigstens, dass selbst unter der Voraussetzung, es wäre die bei der Vereinigung eines Aeq. Sauerstoffs mit einem anderen Körper frei werdende Vereinigungswärme stets gleich gross, doch eine sehr verschiedene Menge von Wärme im freien Zustande dabei wird auftreten können.

Von dem absoluten Wärme-Effecte der Heizmaterialien, das heisst von der Menge der bei der Verbrennung der Heizmaterialien auftretenden Wärme (Seite 722) ist wohl zu unterscheiden der pyrometrische Wärme-Effect der Heizmaterialien, das heisst die Temperatur, der Hitzgrad, welche mittelst derselben hervorgebracht werden kann. Es ist klar, dass das bei der Verbrennung eines Körpers entstehende Verbrennungsproduct alle bei der Verbrennung auftretende Wärme in sich aufnehmen muss, dass, mit andern Worten, das Verbrennungsproduct der Träger der sämmtlichen, durch den Verbrennungsprocess entwickelten Wärmemenge sein wird. Betrachten wir die Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und zwar, der Einfachheit wegen, zunächst die Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in reinem Sauerstoffgase. 1 Pfd. Kohlenstoff bedarf zu seiner vollständigen Verbrennung 2,66 Pfd. Sauerstoff und liefert, indem 3,66 Pfd. Kohlensäuregas entstehen, 8000 Wärmeeinheiten oder soviel Wärme, dass 80 Pfd. Wasser um 100° C., 1 Pfd. Wasser um 8000° C. oder 3,66 Pfd. Wasser um $\frac{8000}{3,66} = 2182^{0}$ C. erhitzt werden können. Wäre die specifische Wärme des Kohlensäuregases gleich der des Wassers, so würden daher die bei der Verbrennung von 1 Pfd. Kohlenstoff entstehenden 3,66 Pfd. Kohlensäure, welche die ganze Wärme aufgenommen haben, eine Temperatur von 2182° C. besitzen. Die specifische Wärme des Kohlensäuregases ist nun aber nur 0,221, die des Wassers gleich 1 gesetzt*) und es müssen daher die

*) Unter specifischer Wärme versteht man die relativen Wärmemengen, welche

3,66 Pfd. Kohlensäure eine im umgekehrten Verhältnisse höhere Temperatur haben, nämlich: $\frac{2182}{0,221} = 9873^0$ C. Der pyrometrische Effect des Kohlenstoffs ist also, bei seiner Verbrennung in reinem Sauerstoffgase = 9873° C. — 1 Pfd. Wasserstoffgas bedarf zu seiner Verbrennung 8 Pfd. Sauerstoffgas und liefert, indem 9 Pfd. Wasserdampf entstehen, 36000 Wärmeeinheiten oder so viel Wärme, dass 9 Pfund Wasser um $\frac{36000}{9} =$ 4000° C. erhitzt werden können. Wäre die specifische Wärme des Wasserdampfes der des Wassers gleich, so würde die Temperatur des bei der Verbrennung des Wasserstoffs entstehenden Wasserdampfes 4000° C. sein. Nun ist aber die specifische Wärme des Wasserdampfes nur 0,847 und es wird also die Temperatur desselben $\frac{4000}{0,847} = 4722^0$ C. sein. Der pyrometrische Wärme-Effect des Wasserstoffes ist daher 4722° C.*). Man erkennt, dass ohngeachtet der absolute Wärme-Effect des Wasserstoffs weit grösser ist, als der des Kohlenstoffs, doch der pyrometrische Wärme-Effect des letzteren den des ersteren beträchtlich übersteigt, dass man also durch brennende Kohle eine höhere Temperatur hervorzubringen im Stande ist, wie durch brennendes Wasserstoffgas.

Erfolgt die Verbrennung eines Körpers nicht in Sauerstoffgas, sondern in atmosphärischer Luft, so muss begreiflicherweise der pyrometrische Wärme-Effect bedeutend niedriger werden, weil sich der ganze Stickstoffgehalt desjenigen Quantums atmosphärischer Luft, dessen Sauerstoff bei der Verbrennung consumirt wird, den Verbrennungsproducten beimengt und so deren Temperatur erniedrigt. Nehmen wir als Beispiel die Verbrennung des Kohlenstoffs in atmosphärischer Luft. Da die atmosphärische Luft in 100 Pfunden aus 23,1 Pfd. Sauerstoff und 76,9 Pfd. Stickstoff besteht, so kommen auf 1 Pfd. Sauerstoff 3,33 Pfd. Stickstoff. 1 Pfd. Kohlenstoff bedarf zur Verbrennung 2,66 Pfd. Sauerstoff, scheidet also $2,66 \times 3,33 = 8,88$ Pfd. Stickstoffgas aus der Luft ab, welche mit den entstehenden 3,66 Pfund Kohlensäuregas sich mengen. Um daher den pyrometrischen Effect des Kohlenstoffs bei seiner Verbrennung in atmosphärischer Luft zu erfahren, muss man den absoluten Wärme-Effect des Kohlenstoffs (8000) dividiren durch die Summe der Producte des Gewichts des Kohlensäuregases mit der specifischen Wärme dieses

---

erforderlich sind, um gleiche Gewichte der verschiedenen Körper auf eine gleiche Temperatur zu bringen. Kohlensäuregas wird durch 0,221 Wärmeeinheiten eben so stark erhitzt, als das gleiche Gewicht Wasser durch 1 Wärmeeinheit erhitzt wird, oder mit derselben Wärmemenge kann man 4½ mal so viel Kohlensäuregas als Wasser (dem Gewichte nach) auf dieselbe Temperatur bringen.

*) In Scheerer's Metallurgie, Seite 386, steht die Zahl 4073, ein Rechenfehler?

Gases und des Stickstoffgases mit der specifischen Wärme dieses Gases. Es ist aber

$$\frac{8000}{3,66 \times 0,221 + 8,88 \times 0,2754} = 2460$$

das heisst der pyrometrische Effect des Kohlenstoffs bei seiner Verbrennung in der Luft ist 2460° C. Der pyrometrische Effect des Wasserstoffs bei seiner Verbrennung in der Luft berechnet sich zu 2400° C.*); es ist nämlich:

$$\frac{36000}{9 \times 0,847 + 26,64 \times 0,2754} = 2407.$$

Leuchtmaterialien. Wir nennen Leuchtmaterialien diejenigen Substanzen, welche verbrannt werden, um das bei ihrer Verbrennung auftretende Licht zur Beleuchtung zu benutzen. Schon früher (S. 34), als von dem Verbrennungsprocesse im Allgemeinen die Rede war, ist es ausgesprochen worden, dass die Lichterscheinung bei einer Verbrennung nur die Folge der Temperaturerhöhung sei, unter welcher die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem brennbaren Körper stattfindet. Eben daselbst ist auch hervorgehoben worden, dass Gase und Dämpfe selbst in den höchsten Temperaturen nur sehr wenig leuchten, weil die wägbaren Atome, die eigentlichen Lichtquellen, in diesen so wenig dichten Körpern sehr weit von einander entfernt sind, dass aber, aus entgegengesetztem Grunde, starre nicht flüchtige Körper, schon bei ohngefähr 500° C. rothglühen und bei 1000° C. weissglühen, dass heisst in jenem Falle röthliches, in diesem Falle blendend weisses Licht ausstrahlen. Die Flammen des Wasserstoffgases und des Weingeistes leuchten sehr wenig, weil sich in denselben kein starrer Körper im glühenden Zustande befindet; hält man in dieselben aber eine Spirale von feinem Platindraht oder einen Kohlensplitter, so strahlen diese starren Körper, in Folge des Erhitztwerdens, mehr Licht aus und lässt man in diese Flammen Kohlenpulver fallen oder bläst man Kohlenpulver durch dieselben, so leuchten sie stark, indem jedes Kohlentheilchen zu einer starken Lichtquelle wird. Auch das leichte Kohlenwasserstoffgas brennt nur mit äusserst wenig leuchtender Flamme, entweder weil sein Kohlenstoff zugleich mit dem Wasserstoffe verbrannt wird oder weil bei der Verbrennung doch nur sehr wenig Kohlenstoff ausgeschieden wird, weil also kein starrer Körper, oder doch nur eine geringe Menge eines solchen, in der Flamme desselben enthalten ist. Anders verhält es sich mit dem schweren Kohlenwasserstoffgase. Die Flamme des schweren Kohlenwasserstoffgases ist, wie schon S. 707 angeführt wurde, sehr stark leuchtend, sie gleicht völlig, wie ebenfalls schon erwähnt wurde, der Flamme der Kerzen und der Oellampen. Woher diese Verschiedenheit der Leuchtkraft des leichten

---

*) Scheerer hat 2080 (siehe Anmerkung auf Seite 730).

und des schweren Kohlenwasserstoffgases, da beide dieselben brennbaren Elemente, nämlich Kohlenstoff und Wasserstoff, enthalten? Zwei Ursachen bedingen diese Verschiedenheit oder können sie bedingen, nämlich das verschiedene Verhalten der beiden Gase, wenn sie auf dieselbe Temperatur erhitzt werden, und der verschiedene Gehalt derselben an Kohlenstoffdampf im gleichen Volumen. Wir haben oben gesehen (Seite 707), dass das schwere Kohlenwasserstoffgas, wenn es durch mässig stark glühende Röhren geleitet wird, in leichtes Kohlenwasserstoffgas und in Kohle zerfällt; dies beweist, dass das leichte Kohlenwasserstoffgas eine höhere Temperatur ertragen kann, ohne zersetzt zu werden, als das schwere. Bei dem Anzünden und der Verbrennung des schweren Kohlenwasserstoffgases wird nun ebenfalls stets ein, mehr oder weniger grosser Antheil desselben in leichtes Kohlenwasserstoffgas und in Kohle zerlegt werden. Diese ausgeschiedene höchst fein zertheilte Kohle (Russ) ist es aber, welche die Flamme leuchtend macht, indem sie sich gleichsam in einer Flamme von leichtem Kohlenwasserstoffgase in glühendem Zustande befindet und erst am äussersten Saume der Flamme verbrennt. Die beiden Bestandtheile des Kohlenwasserstoffgases, der Wasserstoff und der Kohlenstoff, zeigen überdies nicht in gleich starkem Grade das Bestreben sich mit Sauerstoff zu vereinigen, der Wasserstoff ist offenbar der brennbarere der beiden Bestandtheile. Man kann daher glauben, dass bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe der Sauerstoff zuerst vorzugsweise den Wasserstoff verbrennt und hierauf erst an den ausgeschiedenen fein zertheilten Kohlenstoff tritt. Da nun das schwere Kohlenwasserstoffgas bei gleichem Volumen doppelt so viel Kohlenstoff auf dieselbe Menge von Wasserstoff enthält als das leichte Kohlenwasserstoffgas, so muss in dem Falle, wo ein gleich starker Strom der beiden Gase in der Luft entzündet wird, wo also zu einem gleichen Volumen der beiden Gase gleichviel Sauerstoff in gleicher Zeit hinzutritt, eine grössere Menge Kohlenstoff abgeschieden werden, wenn das Gas das kohlenstoffreichere schwere Kohlenwasserstoffgas ist. Dass sich in der Flamme des schweren Kohlenwasserstoffgases, so wie der Kerzen und Oellampen, wirklich Kohle in höchst feiner Zertheilung, als Russ, befindet, lässt sich auf sehr einfache Weise darthun. Hält man in dieselbe einen Porzellanteller, so beschlägt derselbe mit Russ; mässigt man den Luftzutritt zu der Flamme einer Lampe, so wird dieselbe rauchend. In dem ersten Falle stimmt der in die Flamme gehaltene Teller, abgesehen davon, dass er auch den Luftzug hemmt oder mässigt, die Temperatur so weit herab, dass nur das Wasserstoffgas oder das leichte Kohlenwasserstoffgas verbrennen kann, der Kohlenstoff aber unverbrannt entweichen muss; im letztern Falle fehlt es an dem zur Verbrennung des Kohlenstoffs nöthigen Sauerstoff, da der in beschränkter Menge zugelassene Sauerstoff nur eben hinreicht, den Wasserstoff zu verbrennen. Was in dem Vorstehenden über die Ausscheidung von Kohlenstoff beim Verbrennen von schwerem Kohlenwasserstoffgase gesagt worden ist, gilt natürlich eben so gut, ja noch mehr

von den noch kohlenstoffreicheren Dämpfen und dichteren Kohlenwasserstoffen, die sich unter den Zersetzungsproducten der Leuchtmaterialien finden.

Als Leuchtmaterialien können, wie sich aus dem Mitgetheilten ergiebt, diejenigen organischen Substanzen benutzt werden, welche bei ihrer Zersetzung in höherer Temperatur, bei der trocknen Destillation, ein Gas liefern, das reich ist an schwerem Kohlenwasserstoffgase oder an noch dichteren Kohlenwasserstoffen. Erhitzt man krystallisirte Oxalsäure oder Bernsteinsäure in einem Platinlöffel über der Spirituslampe, so brennen die, bei der Zersetzung dieser Körper auftretenden Gase mit nur äusserst wenig leuchtender Flamme; erhitzt man aber auf gleiche Weise Wachs, Talg, Harz, so zeigt sich eine stark leuchtende russende Flamme. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist das verschiedene Verhältniss, in welchem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu einander in den erwähnten Körpern stehen. Die krystallisirte Oxalsäure enthält Wasser, und Kohlenstoff und Sauerstoff in einem solchen Verhältnisse, dass beide Elemente sich gerade auf zu Kohlensäure und Kohlenoxyd verbinden können ($C_2O_3 = CO$ und CO_2); sie liefert beim Erhitzen das für sich schon mit schwach leuchtender Flamme verbrennende Kohlenoxyd, noch gemengt mit dem gleichen Volumen Kohlensäure und mit Wasserdampf.

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung von Bernsteinsäure und Wachs:

	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst.
Krystallisirte Bernsteinsäure	40,7	5,1	54,2
Wachs	81,38	13,28	5,34,

so ergiebt sich, dass die Bernsteinsäure auf dieselbe Menge von Kohlenstoff ohngefähr achtzehnmal so viel Sauerstoff enthält als das Wachs, und dazu eine geringere Menge von Wasserstoff. Bei der Zersetzung der Bernsteinsäure in höherer Temperatur werden daher vorzugsweise Oxydationsproducte entstehen, werden vorzugsweise Wasserdampf und Kohlenoxydgas gebildet werden müssen, während bei dem Erhitzen des Wachses eine reichliche Bildung von Kohlenwasserstoff stattfinden muss, da der Gehalt an Sauerstoff so sehr gering ist.

Aether, Alkohol und 80procentiger Weingeist enthalten, alle drei, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, dass sie als Verbindungen von schwerem Kohlenwasserstoffgas mit einer verschiedenen Menge Wasser angesehen werden können:

	Kohlenstoff.	Wasserst.	Sauerst.		
Aether	65,3	13,3	21,4	$= C_4H_5O$	$= C_4H_4$ und HO
Alkohol	52,2	13,0	34,8	$= C_4H_6O_2$	$= C_4H_4$ und $2\ HO$
80 procentiger Weingeist	41,7	12,6	45,7	= Alkohol und Wasser.	

aber der Aether verbrennt mit leuchtender heller Flamme, der Alkohol mit weniger leuchtender Flamme und noch weniger leuchtend ist die Flamme des Weingeistes; woher der Unterschied? Zwischen Aetherdampf und Alkoholdampf findet dieselbe Verschiedenheit statt, welche

zwischen dem schweren Kohlenwasserstoffgase und dem leichten Kohlenwasserstoffgase stattfindet; ein Maass Aetherdampf enthält nämlich doppelt so viel Kohlenstoff als ein Maass Alkoholdampf. Der Sauerstoff findet daher bei der Verbrennung von Alkoholdampf nur halb so viel brennbare Substanz vor als er bei der Verbrennung eines gleichen Volumens Aetherdampf vorfindet; er vermag deshalb in jenem Falle den allen Kohlenstoff des Dampfes gleichzeitig mit dem Wasserstoffe zu verbrennen, während er im letztern Falle sich zuerst vorzugsweise auf den brennbareren Wasserstoff wirft und so eine Ausscheidung von Kohlenstoff bewirkt. Der ausgeschiedene Kohlenstoff macht aber, wie wir wissen, die Flamme leuchtend. In dem Weingeiste, dem Gemische aus Alkohol und Wasser, wirkt nun noch der Wasserdampf verdünnend auf die brennbaren Bestandtheile des Alkohols; er vergrössert deren Oberfläche und führt dadurch eine noch raschere Verbrennung derselben herbei.

Eine aus brennendem schweren Kohlenwasserstoffgase oder aus noch dichteren und kohlereicheren Kohlenwasserstoffen bestehende, leuchtende Flamme werden daher diejenigen organischen Körper zu geben im Stande sein, welche wenig Sauerstoff enthalten. Bei der Zersetzung dieser Körper in höherer Temperatur kann nicht sehr viel von dem, die brennenden Gase verdünnenden, Wasserdampf entstehen und wird der Kohlenstoff nicht von dem Sauerstoff in Anspruch genommen, sondern bleibt dem Wasserstoff überlassen. In der That ist in allen den bekannten Leuchtmaterialien, dem Wachse, Talge, Wallrathe, Oele, der Kohlenstoff und Wasserstoff in sehr überwiegender Menge gegen den Sauerstoff enthalten, wie es die folgende kleine Tabelle zeigt:

	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst.
Wachs	81,38	13,28	5,34
Wallrath	80,81	13,22	6,6
Stearinsäurehydrat	77,04	12,58	10,38
Stearin	76,20	12,18	11,60

Die starren Leuchtmaterialien, so das Wachs, das Wallrath, die Stearinsäure, das Stearin und der Talg werden als Kerzen verbrannt. Der Docht hebt eine passende Menge des durch die Flamme geschmolzenen Brennstoffes in die Höhe, die Hitze der Flamme zersetzt den aufgesogenen Antheil und die gasförmigen Zersetzungsproducte bilden die Flamme. Die Flamme ist ein aufsteigender an dem äussersten Saume verbrennender Gasstrom, wie man leicht erkennen kann, wenn man auf die Flamme einer Kerze oder einer Spirituslampe oder eines Gasbrenners ein Drahtgewebe drückt, wodurch man gleichsam einen Querschnitt derselben erhält. Der Heerd der Verbrennung kann nur am äussersten Rande der Flamme sein, weil nur da der brennbare Dampf oder das brennbare Gas mit dem Verbrenner, dem Sauerstoff der Luft, in Berührung kommt. Der Docht, welcher sich mitten in der Flamme befindet, ist vollkommen gegen die Verbrennung geschützt, er kann bei hoher

Temperatur der Flamme nur verkohlen, erst wenn er sich in den äussersten Saum der Flamme neigt, kann er verglimmen.

Man erkennt an der Flamme einer Kerze drei verschiedene Theile, welche in Fig. 198 im Durchschnitt dargestellt sind. Der innere Theil *a a'* besteht aus den gasförmigen und dampfförmigen Zersetzungsproducten des durch den Docht aufgesogenen Leuchtmaterials; *e f g* ist die Sphäre der theilweisen Verbrennung und Zerlegung des schweren Kohlenwasserstoffs in leichtes Kohlenwasserstoffgas oder Wasserstoffgas und Kohle. Dieser Theil ist der leuchtende Theil der Flamme, weil sich in demselben der ausgeschiedene Kohlenstoff in glühendem Zustande befindet. In der äussersten Sphäre *c d b* trifft der ausgeschiedene Kohlenstoff auf eine hinreichende Menge von Sauerstoff und wird hier vollständig verbrannt. Die heisseste Stelle der ganzen Flamme befindet sich etwas über der Spitze von *c*. Der äusserste Theil der Flamme ist wegen seines Ueberschusses von Sauerstoff zum Anzünden anderer Körper sehr geeignet.

Fig. 198.

In dem Maasse als das Leuchtmaterial, aus welchem die Kerze besteht, verzehrt wird, zieht sich natürlich der Verbrennungsprocess immer weiter am Dochte herab und es kommt deshalb nach einiger Zeit ein beträchtliches Volumen des verkohlten Dochtes in die Flamme zu stehen, welches die Helligkeit der Flamme, durch Wärmeentziehung, sehr beeinträchtigt. Die Kerze muss geputzt werden. Nimmt man den Docht dünner, wie es bei den schwerer schmelzbaren Leuchtmaterialien geschehen kann, so neigt er sich, — besonders wenn er gedreht oder geflochten ist, — sobald er eine gewisse Länge erreicht hat, nach der Seite, wie es Fig. 199 zeigt, und seine Spitze verbrennt im äussersten Saume der Flamme. Solche Kerzen brauchen nicht geputzt zu werden.

Fig. 199.

Wodurch die Gestalt der Flamme bedingt ist, ergiebt sich leicht durch nähere Betrachtung des Vorganges bei der Verbrennung der entstandenen brennbaren Gase oder Dämpfe. Das durch Zersetzung aus dem Leuchtmaterial gebildete Gas strebt aufwärts, wegen des geringen specifischen Gewichts, das ihm die hohe Temperatur ertheilt; bei dem Aufsteigen kann nur die äusserste Hülle der Gassäule verbrennen, das Innere derselben setzt seinen Weg fort; auch dessen Hülle verbrennt, eine noch dünnere Säule tritt empor und so geht es fort, bis endlich der Durchmesser des Gasstroms so gering geworden ist, dass er vollständig durch den Sauerstoff der Luft verbrannt wird. Man kann sagen, dass sich aus der dickeren Säule der gebildeten brennbaren Gase immer dünnere Säulen herausschieben, wie die Auszüge aus einem Fernrohre (Seite 54). Dass das Aufsteigen des Gasstroms das Zuströmen der Luft zur Folge

hat, liegt auf der Hand und schon früher ist ausgesprochen worden. Es gerade deshalb nur diejenigen brennbaren Körper nach dem Anzünden fortfahren können zu verbrennen, welche gasförmige Verbrennungsproducte geben, durch deren Aufsteigen stets neue Mengen des brennbaren Körpers bloss gelegt werden und der Zutritt der Luft bedingt wird.

Die flüssigen Leuchtmaterialien, die fetten Oele, werden in Lampen verbrannt. Der Docht, welcher den Brennstoff aufsaugt, muss hier durch eine metallene Hülse, den Brenner, aufrecht erhalten werden, während ihn bei den Kerzen die starre Masse des Leuchtmaterials selbst aufrecht erhält. Der aufgesogene Brennstoff wird, wie bei den Kerzen, durch die Flamme selbst zersetzt, und es findet überhaupt kein Unterschied statt zwischen der Flamme einer Kerze und zwischen der Flamme einer einfachen Lampe mit cylindrischem massiven Dochte.

Ein starrer Körper leuchtet, wie wir wissen, mit um so weisserem, also hellerem Lichte, je höher die Temperatur ist, der er ausgesetzt ist. Die Flamme der Kerzen und der Lampen, welche russförmigen Kohlenstoff im glühenden Zustande enthält, wird daher um so heller leuchten, je höher ihre Temperatur ist. Alles, was die Temperatur der Flamme erniedrigt, Alles, was der Flamme Wärme entzieht, muss daher die Leuchtkraft derselben schwächen. Die Flamme der Kerze giebt Wärme ab, um das starre Leuchtmaterial zu schmelzen; sie verwendet einen Theil ihrer Wärme zur Bildung der brennbaren Gase und sie erleidet Verlust an Wärme durch den in ihr aufrecht stehenden Docht. Die Wärmeentziehung durch Schmelzung des Leuchtmaterials ist kaum in Anschlag zu bringen, da die strahlende Wärme hierzu vollkommen ausreicht; die Wärmeentziehung durch die Gasbildung und durch den Docht ist höchst beträchtlich. Wird eine Talgkerze nicht geputzt, so entzieht die Dochtkohle der Flamme so viel Wärme, dass die Temperatur unter die Temperatur herabsinkt, bei welcher der ausgeschiedene Kohlenstoff des schweren Kohlenwasserstoffgases verbrennen kann, die Flamme erscheint trübe röthlich und raucht (siehe oben). Bei der Lampe tritt eine neue Ursache von Wärmeverlust in dem Brenner hinzu; derselbe muss deshalb aus möglichst dünnem Blech bestehen und er sollte stets aus einem die Wärme schlecht leitenden Metalle angefertigt werden.

Wird in einer gewöhnlichen Lampe mit massivem, cylindrischem Dochte (Küchenlampe) der Docht zu dick genommen, so fängt dieselbe an zu rauchen, so entweicht Kohlenstoff unverbrannt. Der Docht entzieht in diesem Falle der Flamme zu viel Wärme und es wird eine so beträchtliche Menge von gasförmigen Zersetzungsproducten gebildet, dass der Sauerstoff der Luft nicht schnell genug zuströmen kann, um allen Kohlenstoff zu verbrennen. Um daher die Oberfläche des Gasstroms zu vergrössern, legt man die Fäden, welche den Docht bilden, nicht zu einem Cylinder zusammen, sondern neben einander, wodurch die Lampen mit flachen platten Dochte entstehen (Studirlampen). Rollt man den flachen Docht

zu einem hohlen Cylinder auf, so hat man den Docht einer sogenannten Lampe mit doppeltem Luftzuge, einer Argand'schen Lampe.

Auf allen bessern Lampen findet sich ein Zugglas, ein Schornstein von Glas. Wozu dies? Auf den ersten Blick scheint es, als ob die in freier Luft stehende Flamme sich am leichtesten mit der zur Verbrennung erforderlichen Menge von Sauerstoff versehen könnte; bei näherer Betrachtung ergiebt sich das Gegentheil. Man muss daran denken, dass die Schnelligkeit, mit welcher die Luft zu der Flamme tritt, abhängig ist von der Schnelligkeit, mit welcher sich der heisse Gasstrom von derselben erhebt. Bei dem Verbrennen in freier Luft, ohne Zugglas, wird aber der Strom der aufsteigenden heissen Gase sehr bald durch die von allen Seiten während des Aufsteigens hinzuströmende kalte Luft abgekühlt, so dass man schon in geringer Entfernung über der Flamme die Hand halten kann, ohne verbrannt zu werden. Mit der Abkühlung vergrössert sich aber das specifische Gewicht, vermindert sich also die Schnelligkeit des Aufsteigens. Umgiebt man die Flamme mit einem Zugglase, so wird der in demselben aufsteigende Gasstrom vor der Abkühlung durch die Luft geschützt, er behält die hohe Temperatur, also das geringere specifische Gewicht, und steigt deshalb mit weit grösserer Geschwindigkeit in die Höhe als in freier Luft. Stellt man über die Flamme einer Lampe, deren Docht so weit herausgeschraubt ist, dass Russ in beträchtlicher Menge entweicht, einen Glascylinder, so wird die vorher trübe, rothe, dunkle Flamme sofort hell, weiss und leuchtend, weil nun die Luft in der zur vollständigen Verbrennung der brennbaren Gase erforderlichen Menge zuströmt.

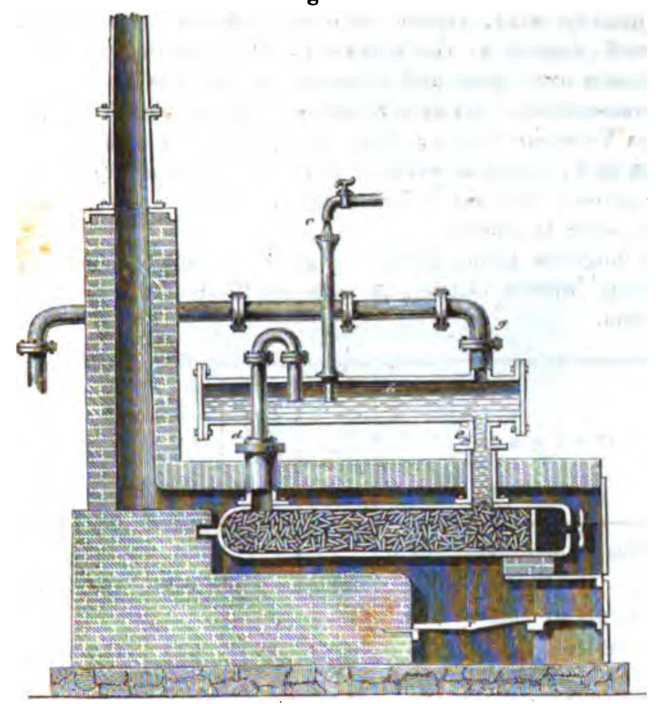
Man darf indess hinsichtlich der Menge der zuzuführenden Luft eine gewisse Grenze nicht überschreiten, da jede Flamme nur bei dem Zutreten einer bestimmten Menge von Luft die grösste Leuchtkraft besitzt. Diese Menge ist keineswegs diejenige, welche zur möglichst raschen vollständigen Verbrennung der brennbaren Gase erfordert wird, sondern sie ist eine geringere. Es ergiebt sich aus Früherem, dass die Höhe einer Flamme, unter sonst gleichen Umständen, abhängig sein muss von der Menge von Luft, welche den in einer gewissen Zeit entstandenen gasförmigen Zersetzungsproducten zugeführt wird. Je kleiner diese Menge von Luft ist, desto weiter können die Zersetzungsproducte, und in denselben der glühende Kohlenstoff, ihren Weg fortsetzen, ehe sie vollständig verbrannt werden; je grösser diese Menge, desto näher am Entstehungsorte, am Dochte, werden sie verbrannt werden. Tritt daher zu einer Flamme atmosphärische Luft in solcher Menge hinzu, dass dadurch die entstandenen brennbaren Gase augenblicklich verbrannt werden, so vermindert sich das Volumen der Flamme, indem nun der Verbrennungsprocesss auf einen kleinen Raum beschränkt wird. Zeigt sich hierbei auch, wegen der höhern Temperatur, die Flamme weisser, so ist sie doch, wegen Mangel an glühendem Kohlenstoff, weit durchsichtiger, dünner, und ihre Leuchtkraft ist bedeutend geringer. Durch einfache, fast an jeder Lampe (oder an Gasbrennern) anzustellende Versuche kann das

Gesagte bewiesen werden. Stellt man auf eine Studirlampe mit flachem Dochte ein langes enges Zugglas, so wird die Flamme klein, bläulich weiss; bedeckt man die Oeffnung des Zugglases mehr oder weniger mit einem Metallblech, um den Zug zu mässigen, so verlängert sich die Flamme und wird weit stärker leuchtend. Schraubt man den Docht einer Argand'schen Lampe mit Zugglas nur so weit heraus, dass die Flamme einen Cylinder bildet, keine Spitze bekommt — wo dann für die geringe Menge der entstehenden brennbaren Gase zuviel Luft hinzutritt — und verschliesst man dann die unteren Zugöffnungen mehr oder weniger, so verlängert sich die Flamme und ihre Leuchtkraft wird verstärkt. Deshalb erhält man den grössten Nutzeffect einer Lampe dann, wenn man den Docht derselben so weit herausschraubt, als es irgend geschehen kann, ohne dass sie raucht, und deshalb findet sich zweckmässig an manchen Argand'schen Lampen ein ringförmiger Schieber, durch welchen der Zutritt der Luft regulirt werden kann, wenn man nur eine kleine Flamme nutzen will.

Gasbeleuchtung. Bei der Verbrennung der starren Leuchtmaterialien, als Kerzen, oder der flüssigen Leuchtmaterialien, in Lampen, müssen, wie schon früher bemerkt, durch die Hitze der Flamme selbt die gasförmigen Zersetzungsproducte erzeugt werden, welche die Flamme bilden. Dadurch, ferner durch den Docht, und bei den Lampen auch durch den metallenen Brenner, wird der Flamme ein beträchtlicher Antheil Wärme entzogen; wird die Temperatur derselben erniedrigt, was eine Verminderung der Leuchtkraft zur Folge hat (siehe oben). Diese Ursachen der Wärmeentziehung und Verminderung der Leuchtkraft der Flamme fallen so gut wie ganz weg bei der Gasbeleuchtung. Bei dieser wird die Zersetzung der Leuchtmaterialien durch eine besondere Heizung bewerkstelligt und die erzeugten brennbaren Gase werden dann in Röhren an den Ort geleitet, wo sie ausströmen und verbrennen sollen. Alle Substanzen, welche, zur Beleuchtung, in Kerzen oder Lampen verbrannt werden, können auch natürlich zur Bereitung von Leuchtgas benutzt werden, aber es lassen sich dazu auch noch andere Substanzen anwenden. Harze, unreine Fette, übelriechender Thran und solche Substanzen, welche beim Verbrennen einen kohligen Rückstand hinterlassen, so vor allen manche Steinkohlen sind trefflich geeignet zur Erzeugung von Leuchtgas. Die Gewinnung von Leuchtgas aus Fetten, Harzen und Thran ist im Allgemeinen eine höchst einfache Operation. Man lässt die an sich flüssigen oder die geschmolzenen Substanzen in einem dünnen Strahle in gusseiserne, liegende Cylinder (Gasretorten) fliessen, welche leer sind oder Ziegel oder Coaks enthalten und welche durch eine Feuerung bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt werden und leitet die entstandenen Zersetzungsproducte zuerst durch einen Condensator, worin sich der verdichtbare Antheil derselben ausscheidet und von hier ab in den Gasbehälter, den Gasometer.

Fig. 200 zeigt einen einfachen Apparat zur Bereitung von Oelgas.

Fig. 200.



Die über einer Feuerung liegende Gasretorte ist mit Ziegelstücken oder Coaksstücken gefüllt; über derselben liegt ein Cylinder, in welchen, durch *c*, aus einem Reservoir das zu zersetzende Oel fliesst, um dann durch die Verbindungsröhre *e* in die glühende Gasretorte zu gelangen. Die hier enstehenden dampfförmigen und gasförmigen Zersetzungsproducte entweichen durch das Rohr *d* und da dies umgebogen ist, so sind sie genöthigt das in dem oberen Cylinder befindliche Oel zu durchstreichen, in welchem sie die condensirbaren Theile zurücklassen, die dann wiederum in die Retorte gelangen. Was gasförmig bleibt, setzt den Weg durch das Rohr *g* nach dem Gasometer fort.

Die Beschaffenheit der Zersetzungsproducte ist abhängig von der Temperatur der Gasretorten. Ist die Temperatur derselben zu niedrig, so entstehen theerartige condensirbare Producte in reichlicher Menge und nur wenig Gas resultirt — wie es auch der Fall sein würde, wenn man das Oel, Harz, in die Retorte brächte und erhitzte —; bei mässiger Rothglühhitze bilden sich ölbildendes Gas und noch dichtere Kohlenwasserstoffdämpfe; in höherer Temperatur, wo diese in leichtes Kohlenwasserstoffgas oder Wasserstoff und Kohle zerfallen, treten vorzugsweise leichtes Kohlenwasserstoff und Wasserstoff auf. Dass der vorhandene Sauer-

stoff zur Bildung von Kohlenoxydgas Veranlassung giebt und das namentlich auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit dieses Gas in reichlicher Menge gebildet wird, ergiebt sich aus Früherm. Da dieselbe Menge Kohlenstoff doppelt so viel leichtes Kohlenwasserstoffgas als schweres, dem Volumen nach, giebt und da sowohl das schwere als auch das leichte Kohlenwasserstoffgas bei dem Zerfallen in Wasserstoffgas und Kohle ihr doppeltes Volumen Wasserstoffgas geben, so wird um so mehr Gas, dem Volumen nach, erhalten werden, je höher die Temperatur der Retorte ist. Je grösser aber das Volumen des erhaltenen Gases, desto geringer natürlich seine Leuchtkraft.

Die folgende kleine Tabelle zeigt die Verschiedenheit der Zusammensetzung, welche Oelgas, je nach der Temperatur der Gasretorten, haben kann.

Oelgas.	Specifisches Gewicht.	Durch Chlor condensirbar.	Leicht. Kohlenwasserstoffgas.	Kohlenoxydgas.	Wasserstoffgas.	Stickstoffgas.
Gas bei lebhafter Rothglühhitze dargestellt	0,464	6	28,2	14,1	45,1	6,6
Gas, bei möglichst niederer Temperatur erhalten	0,758	22,5	50,3	15,5	7,7	4

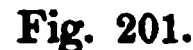
Was Chlor aus dem Gase condensirt, besteht aus schwerem Kohlenwasserstoffgase und anderen schweren Kohlenwasserstoffen; der Sticktoff rührt von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen (Eiweiss) der unreinen Oele her und von der Luft des Apparates.

Zur Gewinnung von Leuchtgas aus Steinkohlen werden dieselben in den eisernen Gasretorten der trocknen Destillation unterworfen. Nur die wasserstoffreichen und sauerstoffarmen Steinkohlen, also im Allgemeinen die backenden Steinkohlen, sind anwendbar; die kohlereichen und wasserstoffarmen anthracitartigen Steinkohlen können nur wenig Gas liefern, die wasserstoffarmen und sauerstoffreichen Steinkohlen liefern, wie die Braunkohlen, das Holz und der Torf, unter gewöhnlichen Umständen, ein an Kohlensäuregas und Kohlenoxyd reiches, an schwerem Kohlenwasserstoff armes, also ein nicht stark leuchtendes Gas.

Die Producte der Destillation der Steinkohlen aus einer Gasretorte sind dreierlei Art: eine schwarze ölige Flüssigkeit, welche flüssiges Steinkohlenöl, Naphtalin und andere sehr dichte Kohlenwasserstoffe enthält, und welche unter dem Namen Steinkohlentheer bekannt ist; ferner eine wässerige ammoniakalische Flüssigkeit; und endlich die Gase und Dämpfe, welche das ungereinigte Steinkohlengas bilden. Diese bestehen vorzüglich aus schwerem und leichten Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxyd-

gas, Wasserstoffgas, Steinkohlenöldampf, Kohlensäuregas und Stickstoffgas. Geringe Mengen von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoff, welche sich darin finden, verdanken ihre Entstehung dem Vorhandensein von Schwefelkies in den Steinkohlen; Ammoniakgas, welches vorkommt, ist aus der wässerigen ammoniakalischen Flüssigkeit abgedunstet und Spuren von Blausäure sind das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Kohle.

Fig. 201 zeigt die vordere Ansicht eines Ofens für 5 Gasretorten, Fig. 202 die Seitenansicht im Durchschnitt.


Fig. 201.

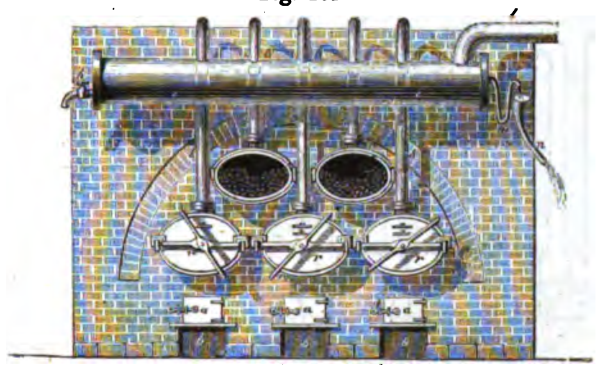
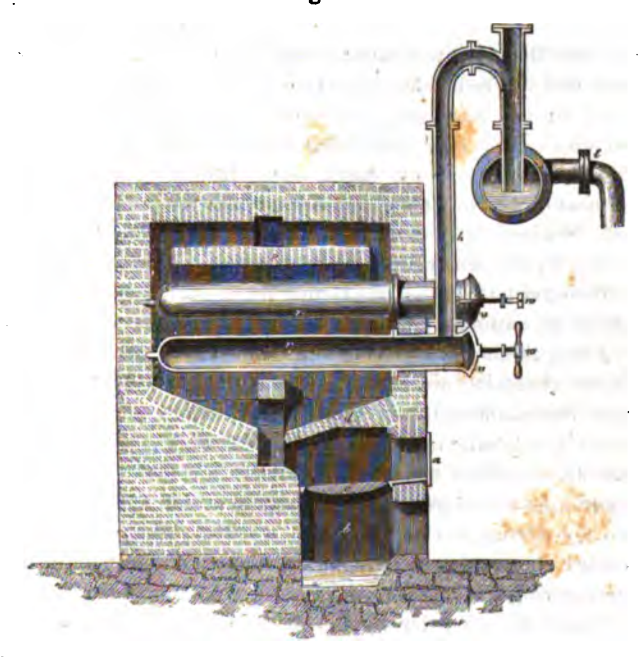
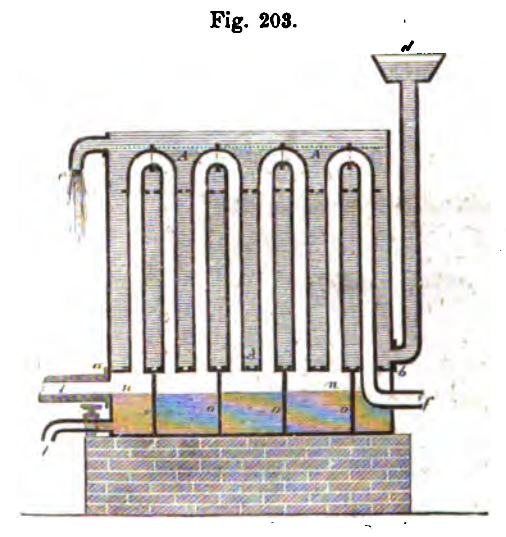


Fig. 202.



Die theerartigen Zersetzungsproducte condensiren sich zum Theil in der cylindrischen Vorlage, in welche das aus den Retorten entweichende Gas zunächst eintritt (siehe Fig. 202), zum andern Theil werden sie in dem Condensator verdichtet, der meistens aus einem von kaltem Wasser umgebenen Systeme von Röhren besteht, in welche das Gas von der Vorlage gelangt, Fig. 203. Von dem Condensator ab wird das Gas durch verschiedene Behälter geleitet, in denen sich Substanzen befinden, welche das Kohlensäuregas, das Schwefelwasserstoffgas, das Schwefelammonium und die Blausäure zurückhalten. Man benutzt dazu Kalkhydrat, welches das Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas, und eine Lösung von Eisenvitriol, welche das Schwefelammonium und die Blausäure entfernt, oder man wendet erst verdünnte Schwefelsäure und dann Kalkhydrat an, von denen die erstere das Ammoniak aus dem Schwefelammonium bindet, das zweite dann die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff entfernt. Zahlreiche Vorschläge zur zweckmässigsten Anwendung dieser Reinigungsmittel und viele andere Reinigungsmittel sind empfohlen worden. In Stettin wird, nach Blochmann, das Gas zuerst durch einen Röhrencondensator und zwei Coakscondensatoren vom Theer und Ammoniakwasser befreit, dann durch angesäuertes Wasser, hierauf durch Kalkmilch und schliesslich durch eine Mischung von Eisenchlorür und Kalk geleitet. Nicht selten findet man jetzt auch Weingeist (Spiritus) als Reinigungsmittel angewandt, theils um das Naphtalin zu entfernen, welches in den Röhren krystallisirend, diese verstopfen kann, theils um das Gas von dem Wasser zu befreien, welches beim Gefriren ebenfalls die Röhren verstopft. Der Spiritus wird auch das flüchtige Steinkohlenöl zum Theil zurückhalten, das dem Steinkohlengase den eigenthümlichen Geruch ertheilt, aber, wie das Naphtalin, die Leuchtkraft desselben bedeutend erhöht.

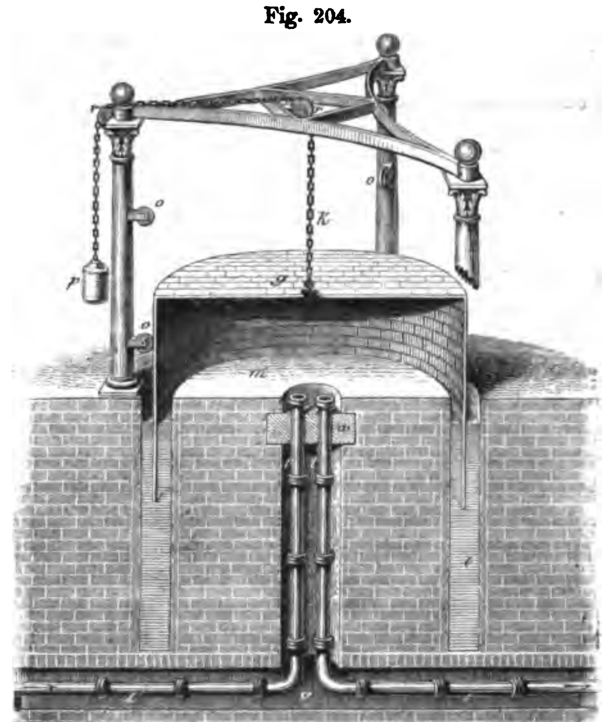
Fig. 203.



Das gereinigte Gas gelangt schliesslich in den Gasometer, um von da ab nach den Orten, wo es verbrannt werden soll, geleitet zu werden. Fig. 204 zeigt einen solchen Gasometer, dessen Wasserbehälter, um den Wasserdruck geringer zu machen, im Innern einen massiven Kern aus Steinen hat. Durch die eine der beiden Röhren strömt das Gas ein, den

Gasometer immer höher und höher hebend, durch die andere Röhre wird es, nachdem die erstere geschlossen, unter einem gewissen Drucke, der

Fig. 204.



durch Vermehrung oder Verminderung des Gewichts *p* regulirt werden kann, fortgeleitet.

Kleine Mengen von Steinkohlengas, um damit den Gasbehälter Fig. 10, Seite 11, oder einen ähnlichen zu füllen, bereitet man sich zweckmässig in der eisernen Flasche, welche zur Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein dient. Man füllt die Flasche nur ohngefähr zur Hälfte mit Steinkohlen, damit nicht ihre Oeffnung beim Aufblähen der Kohlen verstopft werde und leitet das Gas, ehe man es in den Gasbehälter treten lässt, zur Condensation des Theers und Entfernung des Kohlensäuregases und Schwefelwasserstoffgases durch eine Waschflasche, worin sich Kalkmilch befindet (siehe Fig. 11, S. 12).

Die Zusammensetzung des Steinkohlengases ist in den verschiedenen Perioden der Destillation sehr verschieden, wie es die folgende kleine Tabelle von Henry zeigt.

Steinkohlengas.	Specifisches Gewicht.	Durch Chlor condensirbar.	Leichter Kohlenwasserstoff.	Kohlenoxyd.	Wasserstoff.	Stickstoff.
Zu Anfang	0,650	13	82,5	3,2	0	1,3
Nach 5 Stunden	0,500	7	56	11	21,3	4,7
Nach 10 Stunden	0,345	0	20	10	60	10

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung wird, wie die des Oelgases, besonders durch die Verschiedenheit der Temperatur bedingt, da, wie schon erwähnt, immer nur diejenigen Zersetzungsproducte auftreten werden, welche bei der stattfindenden Temperatur bestehen können. Zu Anfange der Destillation, wo die Temperatur am niedrigsten ist, entweichen: viel schweres Kohlenwasserstoffgas, viel Theer, wässerige Flüssigkeit u. s. w.; so wie die Temperatur steigt, wird das schwere Kohlenwasserstoffgas zerlegt in Kohle und leichtes Kohlenwasserstoffgas und der Wasserdampf giebt mit der starkglühenden Kohle: Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas; in noch höherer Temperatur endlich wird auch das leichte Kohlenwasserstoffgas in Kohle und Wasserstoffgas zersetzt. Wegen des geringen specifischen Gewichts, welches das in hoher Temperatur auftretende Kohlengas besitzt, ist dasselbe zur Füllungs der Luftballons vorzüglich geeignet.

Die sehr zusammengesetzte Beschaffenheit des Steinkohlengases kann man leicht dadurch zeigen, dass man in eine Flasche mit dem trocknen Gase etwas Jod bringt, wobei sich verschiedene flüssige und starre Verbindungen des Jods mit den verschiedenen Kohlenwasserstoffen bilden. Nur das leichte Kohlenwasserstoffgas wirkt nicht im Mindesten auf das Jod, dies behält darin seinen Glanz vollkommen (Graham).

Das grössere oder geringere Leuchtvermögen des Leuchtgases hängt, wie oft erwähnt, vorzüglich von der grössern oder geringern Menge des schweren Kohlenwasserstoffgases und der noch dichteren Kohlenwasserstoffe (Steinkohlenöldampf, Benzin, Naphtalin etc.) ab, die es enthält, deshalb ist der Werth eines Leuchtgases im Allgemeinen dessen specifischem Gewichte und der Menge von Sauerstoff, welche es zur vollständigen Verbrennung bedarf, proportional.

Bei einer Analyse des Leuchtgases können die verschiedenen Gase auf folgende Weise getrennt werden:

1) Das ölbildende Gas, der Steinkohlenöldampf und ähnliche dichte Kohlenwasserstoffe, durch Vermischen des Gases mit seinem halben Volumen Chlorgas im Dunkeln, wodurch jene Bestandtheile condensirt werden, und nachheriges Waschen mit Kalilauge zur Entfernung des überschüssigen Chlorgases; 2) das Kohlenoxydgas durch Kalium,

welches man mässig in dem Gase erhitzt; 3) das leichte Kohlenwasserstoffgas durch Verpuffen des Gemisches mit einem gemessenen Volumen Sauerstoffgas in einem Eudiometer und Bestimmung des Volumens der gebildeten Kohlensäure, welche dem Volumen des verschwundenen Kohlenwasserstoffgases gleich ist; 4) das freie Wasserstoffgas dadurch, dass man das Volumen des zurückgebliebenen Sauerstoffgases durch in das Gas gebrachten Phosphor bestimmt, und so das Volumen des bei der Verpuffung verbrauchten Sauerstoffgases erfährt, von diesem das doppelte Volumen des leichten Kohlenwasserstoffgases abzieht, wonach dann das Doppelte von dem übrigbleibenden Volumen des verbrauchten Sauerstoffgases das Volumen des Wasserstoffgases ist; 5) das nun noch übrige Gas ist Stickstoffgas (Graham). Das schwere Kohlenwasserstoffgas lässt sich auch durch eine Schwefelsäurekugel (Seite 708) und das Kohlenoxydgas durch eine Lösung von Kupferchlorür bestimmen (Seite 698). Im chemischen Wörterbuche, Artikel: Eudiometer, findet sich das Bunsen'sche Verfahren der Analyse des Leuchtgases genau beschrieben.

Bei der grossen technischen Wichtigkeit des Gegenstandes kann es nicht auffallen, dass ausserordentlich viele Vorschläge zu sogenannten verbesserten Bereitungsweisen des Kohlengases gemacht worden sind. Mehrere derselben gründen sich darauf, dass Wasserdampf, wenn er in hoher Temperatur mit Kohle oder schweren Kohlenwasserstoffen zusammentrifft, Veranlassung giebt zur Entstehung von Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas, also von brennbaren Gasen. Aber wenn auf diese Weise das Volumen der brennbaren Gase vermehrt wird, wird die Leuchtkraft des Gases vermindert. Die wichtigste Entdeckung, welche zu machen ist, ist die, ein Mittel oder ein Verfahren zu finden, durch welches der Theer in permanente leuchtende Gase verwandelt wird. Ich muss im Uebrigen auf die technischen Werke verweisen, auf den Artikel: Gasbeleuchtung, von Knapp, im chemischen Wörterbuche und auf eine Abhandlung von Frankland in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 82, S. 1 u. f.

Pettenkofer in München hat neuerlichst ein Verfahren entdeckt, aus dem Holze ein stark leuchtendes Gas darzustellen. Das Verfahren ist noch ein Geheimniss.

Die Gasflammen für die Beleuchtung sind: der einfache Strahl, der Fledermausflügel und die Argand'sche Flamme. Der erstere entsteht, wenn das Gas aus einer einzigen engen runden Oeffnung ausströmt, Fig. 205 (s. f. S.); der zweite entsteht, wenn das Gas aus einem engen Schlitze ausströmt (Fig. 206, s. f. S.); der dritte endlich, wenn das Gas aus einem Kreise von Oeffnungen ausströmt, die so nahe an einander liegen, dass die einzelnen Strahlen zusammenfliessen (Fig. 207 und 208, s. f. S.).

Was über die Flamme der Kerzen und Lampen gesagt worden ist, gilt im Allgemeinen auch für die Flamme des Leuchtgases; wie bei jener,

ist namentlich auch bei dieser die Leuchtkraft, bei gleicher Zusammensetzung des Gases, abhängig von der Art und Weise, wie die Verbren-

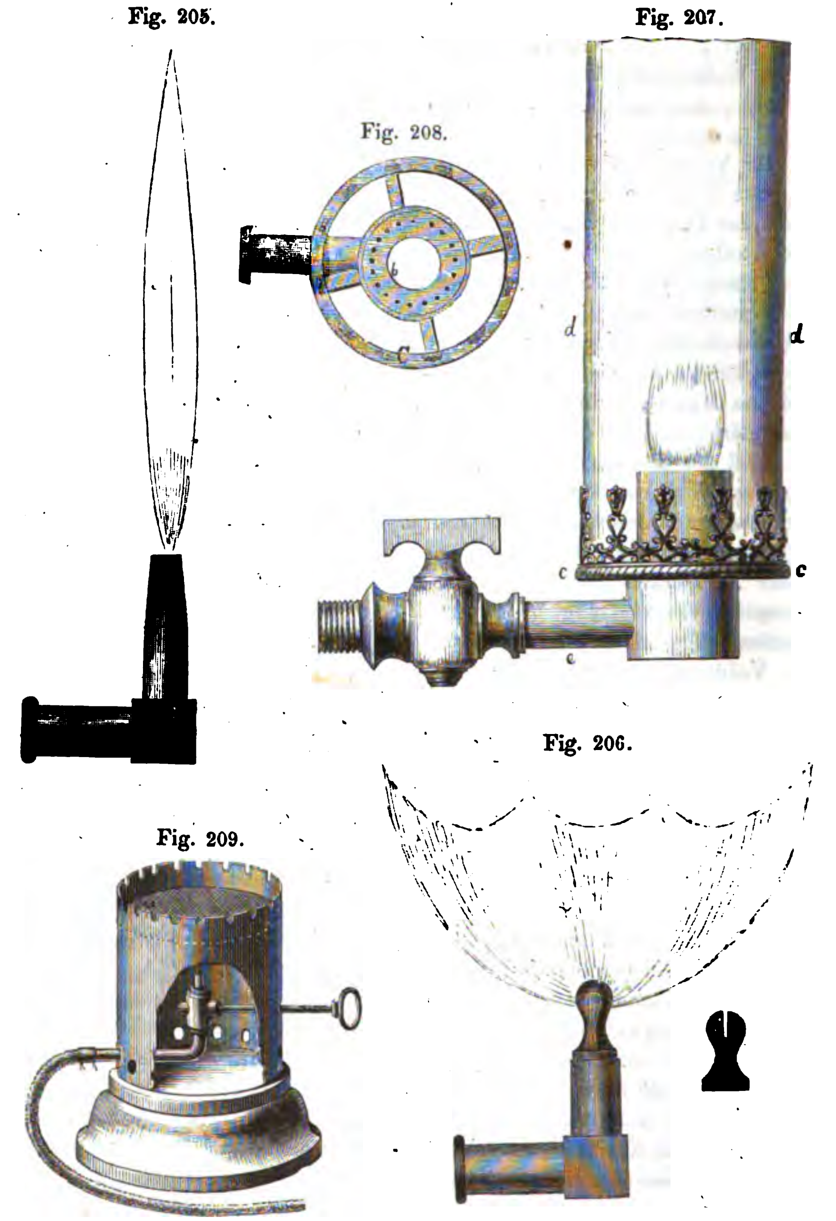


Fig. 205. Fig. 207. Fig. 208. Fig. 206. Fig. 209.

nung geleitet wird. Lässt man zu wenig Luft zu einer Gasflamme tre-

ten, so wird sie roth, trübe und russend, lässt man eine zu reichliche Menge Luft hinzuströmen, so vermindert sich ihr Volumen und ihre Leuchtkraft, weil der Kohlenstoff zu schnell verbrennt. Mengt man z. B. Steinkohlengas vor dem Verbrennen mit dem gleichen Volumen Luft, so hat es die Hälfte seiner Leuchtkraft verloren. Da aber die Menge der entwickelten Wärme in diesem Falle nicht geringer ist, so kann man mit Vortheil das Gas auf diese Weise verbrennen, um eine nicht russende und rauchende Flamme behufs der Erhitzung zu erhalten. Die Vermischung des Gases mit der zu seiner vollständigen Verbrennung erforderlichen Luft geschieht am besten auf die Weise, dass man über einen Argand'schen Brenner einen messingenen Cylinder von 5 Zoll Höhe stellt, der mit einem Drahtgewebe bedeckt ist. Zündet man das Gas über dem Drahtgewebe an, so brennt es mit einer blauen Flamme, die kaum stärker als eine Schwefelflamme leuchtet, weil in derselben kein Kohlenstoff abgeschieden wird. Die Hitze, welche eine solche Flamme giebt, ist indess nicht so gross, als die Hitze einer Argand'schen Spirituslampe (Graham)*) (Fig. 209 a. nebenst. S).

Auch beim Leuchtgase erhält man von der nämlichen Menge des Leuchtmaterials die grösste Menge von Licht, wenn die Flamme so gross gemacht wird, als es nur immer ohne Rauchbildung geschehen kann. Die Erfahrung hat gezeigt, dass ein Argand'scher Gasbrenner, welcher mit $1^1/_2$ Kubikfuss Gas in der Stunde gespeist wurde, so viel Licht gab als eine Kerze; mit 2 Kubikfuss Gas gespeist, war sein Licht dem von vier Kerzen gleich, und mit 3 Kubikfuss dem von zehn Kerzen. Die doppelte Menge Gas gab also ein zehnfach stärkeres Licht. Daher sind Argand'sche Flammen und Fledermausflügel, bei denen eine beträchtliche Menge Gas verbrannt wird, viel ökonomischer als einfache Strahlen **).

---

*) Dem Kohlengase steht eine grosse Zukunft in seiner Verwendung als Heizmaterial bevor. — In nicht sehr langer Zeit wird man das Gas, wie jetzt als Leuchtmaterial, so als Heizmaterial den Wohnungen zuführen. Anfangs wird dies dasselbe Gas sein, welches zur Beleuchtung dient, später wird man besondere Röhren legen und das in der letzten Periode der Destillation der Steinkohlen auftretende Gas zu Heizungen benutzen — auf diese Weise das Leuchtgas verbessernd — oder man wird, durch Anwendung von Wasserdampf, ein besonderes, als Heizmaterial sehr geeignetes Gas darstellen. Man darf nur einmal die Benutzung des Gases als Heizmaterial gesehen haben, um sogleich die grosse Zukunft des Gases in dieser Beziehung zu erkennen. Ich habe in Soyer's Etablissement in London (dem Ausstellungspallaste gegenüber), einen ganzen Ochsen mittelst Gasflammen braten sehen und in der trefflich eingerichteten grossartigen Küche standen Kessel, Kasserollens und dergleichen über kleinen Gasflammen, die aus kupfernen liegenden Spiralen hervortraten. Auch in dem Royal-Polytechnic Institution wird die Benutzung des Gases zum Erhitzen sehr instructiv gezeigt.

**) Man sollte es nicht für möglich halten, dass selbst noch bei der Strassenbeleuchtung einfache Strahlen vorkommen. Und doch ist es so. In der Stadt Hannover geben die Brenner der Strassenlaternen drei einfache Flam-

Die Helligkeit einer gewöhnlichen Flamme, welche vorzugsweise in der auf einander folgenden Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs begründet ist, wird durch alles erhöht, was die Schnelligkeit und Stärke der Verbrennung befördert, ohne doch die Reihenfolge der Oxydation zu stören, z. B. durch rasches Zuströmen von Luft und durch Anwendung von reinem Sauerstoffgase anstatt der Luft, wie bei Gurney's Lampe für Leuchtthürme. Es zeigt sich in diesen Fällen nicht allein deshalb mehr Licht, weil in gleicher Zeit mehr Leuchtmaterial verbrannt wird, sondern auch deshalb, weil die Temperatur der Flamme höher ist, der leuchtende Kohlenstoff also in derselben auf einen höhern Grad von Weissglühen erhitzt wird (Graham).

Davy's Sicherheitslampe. Auf den Umstand, dass zum Fortbrennen eines angezündeten Körpers nicht allein das Vorhandensein von Sauerstoffgas ausreicht, sondern dass dazu auch unumgänglich nöthig ist, dass der angezündete Körper auf der zu seiner Verbrennung erforderlichen hohen Temperatur erhalten werde, gründet sich die Davy'sche Sicherheitslampe.

Davy entdeckte, dass die Verbrennung durch eine enge Röhre hindurch sich nicht zu einem explosiven Gemische aus Kohlenwasserstoffgas und Luft fortpflanzt, weil die abkühlende Wirkung der Röhrenwände verhindert, dass das in der Röhre befindliche Gas sich bis zu der zur Verbrennung erforderlichen hohen Temperatur erheben kann. Eine Röhre von Metall hat eine stärkere abkühlende Kraft als eine Glasröhre, weil sie ein besserer Wärmeleiter ist, und deshalb schützt sie gegen den Durchgang der Flamme besser als diese letztere. Selbst die Maschen eines Drahtgewebes lassen die Flamme nicht durch sich hindurch gehen, wenn sie eine gewisse Grösse nicht übersteigen. Wenn man diesen Versuch über einer Steinkohlengasflamme anstellt, so zeigt sich, dass die Flamme nicht durch das Drahtgewebe geht, wenn es auf den Quadratzoll nicht weniger als 400 Maschen enthält. Lässt man das Gas vor dem Anzünden durch das Gewebe hindurch gehen und zündet man es dann über demselben an, so brennt es über demselben fort, aber die Flamme pflanzt sich nicht bis zu der Oeffnung fort, aus welcher das Gas ausströmt. Durch diese Beobachtungen wurde Davy im Jahre 1816 zu der unschätzbaren Erfindung seiner Sicherheitslampe geführt, eines Apparats, welcher für die Sicherheit der Arbeiter in den Steinkohlengruben ganz unentbehrlich ist.

Die Sicherheitslampe von Davy ist eine einfache Oellampe, die von einem, am obern Theile doppelten, Drahtgewebe ganz umschlossen ist (Fig. 210). Man gebraucht jetzt ein Drahtgewebe zu der Lampe, welches auf den Quadratzoll 780 bis 800 Oeffnungen enthält. Ein mit

---

men. Liesse man die Flammen zusammenfliessen, so würde die Helligkeit, ohne Mehrverbrauch von Gas, bedeutend erhöht werden.

einem Haken versehener Draht *e*, welcher in einer engen Röhre durch den untern Theil der Lampe auf und nieder bewegt werden kann, giebt das Mittel ab, den Docht zu putzen, ohne dass man nöthig hat, das Drahtgewebe zu entfernen. Durch eine Röhre, welche in den Oelbehälter hinabgeht, wird die Lampe mit Oel gespeist. Kommt man mit der Lampe in eine Atmosphäre, welche mit Kohlenwasserstoffgas beladen ist (schlagende Wetter der Kohlengruben), so zeigt sich im Innern des Drahtcylinders, in Folge der Verbrennung des Gases, eine blaue Flamme, und die Flamme der Lampe kann selbst dadurch ausgelöscht werden. Der Arbeiter thut wohl, sich zu entfernen, sobald er durch die Lampe die Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas erkannt hat, denn obgleich bisweilen das Drahtgewebe rothglühend geworden ist, ohne dass sich die Entzündung ausserhalb der Lampe fortpflanzte, so könnte doch möglicherweise der Draht durch lange Einwirkung dieser hohen Temperatur zerstört werden. Es hat sich immer gezeigt, dass, wenn die Lampe einem starken Strome des explosiven Gemisches ausgesetzt wurde, die Flamme so schnell durch die Oeffnungen des Drahtgewebes ging, dass nicht die erforderliche Abkühlung erfolgen konnte, dass sich dann also die Entzündung der äussern Atmosphäre mittheilte. Man hat nur die Lampe vor Zug zu schützen, um dies zu vermeiden, und es kann ein Unfall aus dieser Ursache in den Kohlenbergwerken nicht leicht vorkommen.

Fig. 210.



Die schützende Wirkung der Sicherheitslampe lässt sich sehr bequem auf folgende Weise zeigen. Man stellt eine grosse Glasglocke mit der Oeffnung nach oben auf einen Korb, wie er für Kolben und Retorten benutzt wird, und giesst in dieselbe etwas Aether. Der Aetherdampf bildet mit der Luft ein explosives Gemenge, und senkt man einen, an einem Drahte befestigten brennenden Wachsstock in die Glocke, so erfolgt Entzündung des Gemenges. Senkt man aber die Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, so verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Lampe und es zeigen sich alle Erscheinungen, wie beim Einbringen der Lampe in ein schlagendes Wetter.

Das Löthrohr. Von den Goldarbeitern wird schon seit früher Zeit, zum Löthen kleiner Gegenstände, ein Instrument benutzt, durch welches die Hitze einer Lampe oder Kerze verstärkt und auf einen Punkt concentrirt werden kann. Das Instrument, Löthrohr genannt, besteht aus einer spitz zulaufenden, gebogenen Metallröhre, wie es Fig. 211 zeigt. Die Oeffnung *a* wird in den Mund genommen, die Oeffnung *b* gegen die Flamme gehalten und so durch Blasen eine Stichflamme erzeugt, wie es Fig. 212 darstellt. Dies Löthrohr wurde zuerst von schwedischen Mineralogen und Chemikern in die Wissenschaft eingeführt und ist jetzt zu einem der nützlichsten und am häufigsten gebrauchten Apparate geworden. Fig. 213 zeigt die Form, welche es jetzt meistens be-

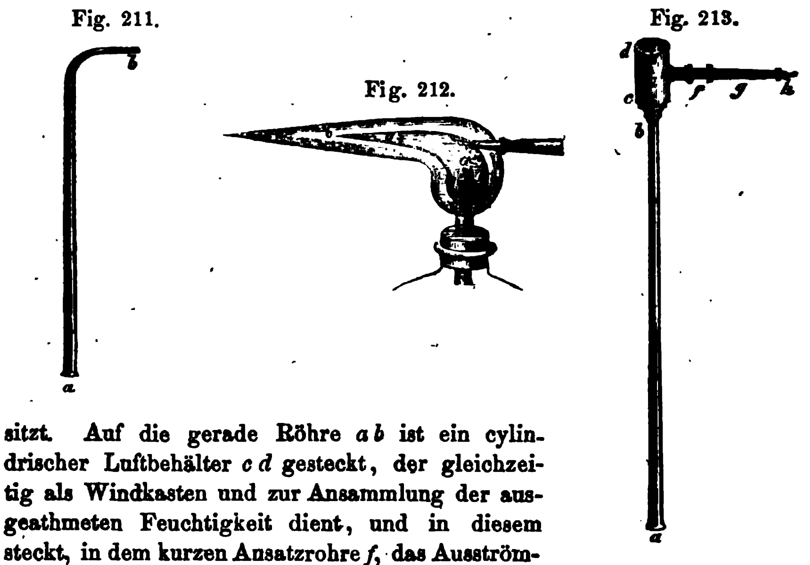


Fig. 211. Fig. 212. Fig. 213.

sitzt. Auf die gerade Röhre *a b* ist ein cylindrischer Luftbehälter *c d* gesteckt, der gleichzeitig als Windkasten und zur Ansammlung der ausgeathmeten Feuchtigkeit dient, und in diesem steckt, in dem kurzen Ansatzrohre *f*, das Ausströmrohr *g*, welches gewöhnlich eine kleine Kappe von Platin *h* trägt, die nach der Stärke des Luftstroms, welche man beabsichtigt, eine engere oder weitere Oeffnung hat.

Die durch das Löthrohr erhaltene Stichflamme wird benutzt, um Körper für sich oder mit gewissen Substanzen gemengt einer höheren Temperatur auszusetzen. Aus den Veränderungen, welche die Körper dabei erleiden, aus den Erscheinungen, welche sich zeigen, schliesst man auf die Natur der Körper. Man unterscheidet an der Löthrohrflamme wie es Fig. 212 zeigt, die innere Flamme *ab* und die äussere Flamme *c*. Die erstere wirkt desoxydirend, reducirend, weil sie unverbrannte Kohlenwasserstoffe enthält, die letztere wirkt oxydirend. An einer Oelflamme oder Kerzenflamme lässt sich die reducirende Flamme sehr gut als ein blauer innerer Flammenkegel wahrnehmen.

Für sich erhitzt man die Körper in der Löthrohrflamme, entweder, indem man sie mittelst einer Pincette mit Platinspitzen festhält, oder auf

einer Unterlage von poröser Kohle, in welche man eine kleine, sehr flache Vertiefung gemacht hat. Man erkennt hierbei, ob die Körper schmelzbar sind, ob flüchtig, ob sie riechende Gase oder Dämpfe ausgeben und ob sie auf andere Weise verändert werden. Bei dem Erhitzen auf der Kohle wird die reducirende Wirkung der inneren Flamme durch die reducirende Wirkung der Kohle unterstützt, und ein Zusatz von kohlensaurem Natron (Soda) oder Cyankalium erhöht noch mehr diese Wirkung.

Manche Metalle, welche beim Erhitzen auf der Kohle verdampfen, bilden einen Anflug auf der Kohle, einen Beschlag, indem der Dampf derselben sich oxydirt und das Oxyd sich auf der Kohle ablagert. So geben z. B. Blei und Wismuth einen gelben Beschlag, Zink und Antimon einen weissen, von denen der erstere in der Hitze gelb erscheint, der letztere flüchtig ist.

Manche Metalloxyde lösen sich in farblosen Glasflüssen unter sehr charakteristischer Färbung derselben auf. Als solche Glasflüsse benutzt man schmelzendes Phosphorsalz oder schmelzenden Borax. Man legt von den Salzen ein Wenig in die Vertiefung auf die Kohle und bläst darauf, bis sie zu einer farblosen Perle geschmolzen sind, oder man taucht einen dünnen Platindraht, der an dem einen Ende zu einer Oese gebogen ist, angefeuchtet, in die zerriebenen Salze und bildet so durch vorsichtiges Schmelzen derselben eine Perle in der Oese. In diese Perle trägt man dann, während sie noch heiss ist, die zu untersuchenden Körper ein oder man taucht die angefeuchtete Perle in das Pulver der Körper, damit etwas daran haften bleibt und erhitzt die Perle dann einige Zeit hindurch zum Schmelzen. Kobaltoxydul färbt z. B. die Perle blau, Chromoxyd grün. Bisweilen ist die Färbung verschieden, je nachdem man die äussere oder die innere Flamme wirken lässt; die Färbung in der äusseren Flamme rührt dann vom Oxyd, die in der inneren Flamme vom Oxydul her. So färbt Eisenoxyd die Perle in der Hitze rothgelb, beim Erkalten blassgelb, während Eisenoxydul der Perle eine bouteillengrüne Färbung ertheilt. Bei den verschiedenen Metalloxyden werden speciell die charakteristischen Reactionen angeführt werden, welche durch das Löthrohr zu erlangen sind. (Vergleiche übrigens Berzelius Anwendung des Löthrohrs und den Artikel Löthrohr im chemischen Wörterbuch von Scheerer, von welchem auch ein besonderer Abdruck erschienen ist).

Schwefelkohlenstoff.

Kohlenstoffsulfid, Schwefelalkohol, Alkohol Sulfuris. — Formel: CS_2; Aequivalent: 38 oder 475. — In 100: Kohlenstoff 15,8, Schwefel 84,2.

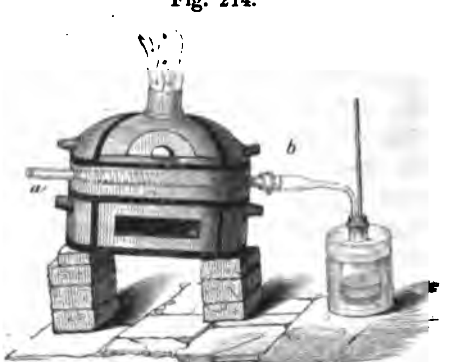
Der Schwefelkohlenstoff wurde im Jahre 1796 von Lampadius und später von Clement und Desormes entdeckt. Ueber seine Natur war man lange Zeit im Zweifel. Ohngeachtet schon Clement und Desormes denselben für eine Verbindung von Kohlenstoff und Schwefel erklärt

hatten, galt er lange Zeit für eine Verbindung von Wasserstoff u. Schwefel, später für eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff; Vauquelin, Berzelius und Marcet (1812) lehrte seine wahre Zusammensetzung kennen, bestätigten die von Clem... und Desormes gefundene Zusammensetzung.

Lampadius erhielt den Schwefelkohlenstoff durch Destillation ei... innigen Gemisches von 4 Thln. sehr fein pulverisirtem Eisenkies (Fe... und 1 Thl. Kohlenpulver, und durch Destillation eines innigen Gemeng... von 1 Thl. Schwefelantimon, 3 Thln. Kohle und 10 Thln. Schwefel a... einer hessischen Retorte mit langem Vorstosse. Dieser Weg der Dar... stellung ist ganz verlassen worden, seitdem man gefunden hat, dass Ko... und Schwefel in hinreichend hoher Temperatur sich direct vereinigen.

Um kleine Mengen der Verbindung zu bereiten, dient der Fig. ... abgebildete Apparat. Man füllt eine weite Röhre von Porzellan, Schmelztiegelmasse oder Gusseis... mit gut ausgeglühter Holzkohle in Stücken und le... es, etwas geneigt, in e... nen langen Ofen. D... Ende *a* des Rohres w... durch einen Kork ve... schlossen; es muss so w... aus dem Ofen herausra... dass der Kork nicht a... brennen kann, wenn d... im Ofen liegende Th... des Rohres zum Glühen erhitzt wird. An dem

Fig. 214.



Ende *b* ist mittelst eines Lutums aus Lehm etc. ein gebogener Vorst... befestigt, dessen Spitze in eine Flasche tritt, in welcher sich eiskalte Wasser befindet, und welche durch Einstellen in kaltes Wasser, Schnee oder Eis stark abgekühlt wird. Man erhitzt die Röhre zum starken Glühen, bringt dann in dieselbe, durch *a*, ein Stück Schwefel und verschliesst die Oeffnung sogleich wieder. Der Schwefel schmilzt, fliesst in der geneigten Röhre gegen *b* zu, verwandelt sich in Dampf und bildet dann mit der glühenden Kohle Schwefelkohlenstoff, der in Form ölartiger Tropfen in dem Wasser der vorgelegten Flasche zu Boden sinkt. Wenn die Dampfentwickelung nachlässt, bringt man ein neues Stück Schwefel in die Röhre und so operirt man fort, bis die Kohle in der Röhre zum grössten Theile verschwunden ist.

Das erhaltene Product findet sich als ölige Schicht unter dem Wasser der Vorlage; es ist keineswegs rein, sondern enthält stets Schwefelwasserstoff und eine reichliche Menge von Schwefel aufgelöst. Man schüttelt es wiederholt mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und destillirt es schliesslich damit aus dem Wasserbade. Der

Schwefelkohlenstoff geht dann völlig rein als farbloses Liquidum über, während Schwefel zurückbleibt. Durch Schütteln mit Chlorcalcium wird es leicht entwässert.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Schwefelkohlenstoff sind zahlreiche andere Apparate in Vorschlag und Anwendung gekommen. Man kann eine hessische tubulirte Retorte, in deren Tubulus, mittelst Lehmlutum, ein Rohr gekittet ist, das bis auf den Boden hinabreicht, mit Stücken ausgeglühter Kohle füllen, die Retorte in einen gut ziehenden Ofen stellen, diesen mit einem Dom (Schornstein) bedecken, in welchem sich eine Thür zum Eintragen der Kohlen und eine Oeffnung zum Hindurchtreten der Röhre befindet, an dem Halse der Retorte ein leeres Zwischengefäss befestigen und dies durch eine Röhre mit dem bekannten Röhrenkühlapparate in Verbindung setzen. Die Retorte, welche zweckmässig beschlagen ist (Seite 276), wird zum Glühen gebracht und Schwefel, in dünnen Stangen geformt, nach und nach durch die Röhre eingetragen, wobei man nach dem Eintragen jeder Portion die Oeffnung der Röhre mit einem Klumpen feuchten Lehm verschliesst. Ohngefähr eine Viertelstunde nachher, nachdem man angefangen hat, den Schwefel in kurzen Zwischenräumen einzutragen, beginnt der Schwefelkohlenstoff in die unter die Kühlröhre gestellte mit kaltem Wasser etwa zur Hälfte gefüllte Flasche in Tropfen einzufliessen. Das Zwischengefäss dient zur Verdichtung des unverbunden verflüchtigten Schwefels. (Sowohl dieser Apparat, als auch ein anderer von Schrötter empfohlener sind abgebildet im chemischen Handwörterbuche, Artikel Kohlensulfid. In Dingler's Journal Bd. 120, S. 191 findet sich die Beschreibung eines Verfahrens zur fabrikmässigen Bereitung des Präparats nebst Abbildungen der erforderlichen Apparate, aus Payen *Précis de chimie industrielle*, Paris 1851).

Der Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, das Licht sehr stark brechende Flüssigkeit, von eigenthümlich widrigem, an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch und scharfem, kühlendem, aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° C. 1,29314, bei + 15° C. 1,271, sein Siedepunkt liegt bei 48° C. (Pierre). Er ist also eine sehr flüchtige Flüssigkeit; sein Dampf hat bei 10° C. eine Spannkraft von 7,38 Par. Zoll und durch Verdampfen desselben im Vacuo kann eine Kälte von — 60° C. hervorgebracht werden (Marx). Auf die Hand getröpfelt erzeugt er, wie der Aether, ein starkes Gefühl von Kälte. Das specifische Gewicht seines Dampfes wurde von Gay-Lussac 2,645, von mir 2,66 gefunden. Unter der Annahme, dass 1 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Kohlenstoffdampf und $^2/_3$ Vol. (2 Aeq.-Vol. S. 227) Schwefeldampf 2 Vol. Schwefelkohlenstoffdampf geben, berechnet sich sein specifisches Gewicht zu 2,627.

$$\frac{0,8293 + 4,42252}{2} = 2,626.$$

Der Schwefelkohlenstoff ist höchst brennbar, er entzündet sich schon

bei einer Temperatur, welche wenig höher ist als die des siedenden Quecksilbers. Die Producte der Verbrennung sind Kohlensäuregas und Schwefligsäuregas. Giesst man einige Tropfen desselben in einen mit Sauerstoffgas oder Stickstoffoxydulgas gefüllten Cylinder oder Kolben, so entsteht ein Gemisch, welches angezündet mit einer glänzenden, schnell vorübergehenden Flamme, aber ohne heftige Explosion verbrennt.

Von Wasser wird der Schwefelkohlenstoff in so geringer Menge aufgenommen, dass man sagen darf der Geruch und Geschmack, welchen das mit Schwefelkohlenstoff geschüttelte Wasser annimmt, rühren von absorbirten Schwefelkohlenstoffdampfe her. Man bewahrt ihn gewöhnlich unter Wasser auf. Alkohol und Aether lösen ihn leicht und eben so lässt er sich mit ätherischen Oelen und fetten Oelen und mit Chlorschwefel mischen.

Er ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, welche in andern Lösungsmitteln unlöslich oder doch wenig löslich sind, so namentlich für Schwefel und Phosphor. Von Schwefel nimmt er das Doppelte seines Gewichts auf, beim freiwilligen langsamen Verdampfen der Lösung erhält man den Schwefel in ausgezeichnet schönen und grossen Krystallen. Weingeist und Aether scheiden den Schwefel aus der Lösung in kleinen Krystallen. Von Phosphor löst er das Achtfache seines Gewichts (nach Böttger sogar das Zwanzigfache) und beim Verdampfen der Lösung krystallisirt der Phosphor. Wird die Lösung auf Fliesspapier getröpfelt, so entzündet sich der nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende höchst fein zertheilte Phosphor an der Luft von selbst. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff in reichlicher Menge gelöst; eine Spur Jod färbt denselben rosenroth, eine grössere Menge blauroth (Seite 459 und 461). Aus einer Lösung von Phosphor und Jod in Schwefelkohlenstoff kann Jodphosphor krystallisirt erhalten werden (Seite 589).

In der Chemie wird der Schwefelkohlenstoff vorzüglich als Auflösungsmittel benutzt, z. B. als Auflösungsmittel für den Schwefel bei der Analyse des Schiesspulvers. In der Heilkunde benutzte man ihn eine Zeit lang zu Einreibungen bei rheumatischen Beschwerden. In der Technik erleidet er jetzt Anwendung zum Vulcanisiren von Kautschuck (Seite 430).

Seinem chemischen Charakter nach ist der Schwefelkohlenstoff eine Sulfosäure; er nimmt in der Reihe der Schwefelverbindungen die Stelle ein, welche in der Reihe der Sauerstoffverbindungen die Kohlensäure einnimmt (CO_2 und CS_2) und bildet mit Sulfobasen eine ausgezeichnete Classe von Salzen, die Sulfocarbonate (siehe unten: Sulfocarbonate).

Wie die Art und Weise der Entstehung zeigt, ist der Schwefelkohlenstoff eine in hoher Temperatur sehr beständige Verbindung, aber durch Einwirkung kräftig wirkender chemischer Agentien wird er nicht schwierig zerlegt, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Chlor bildet damit Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff (siehe diesen), Königswasser giebt

kohlensaures Kohlensuperchlorid (siehe dies). Leitet man ihn über glühende Metalle, so giebt er an diese Schwefel ab, wird er über glühende Oxyde geleitet, entstehen zugleich schweflige Säure und Kohlensäure. Von der Wirkung der Lösungen der alkalischen Basen wird unten die Rede sein (siehe Sulfocarbonate). Mit Ammoniak liefert er Zersetzungsproducte von sehr complicirter Zusammensetzung (Chemisches Wörterbuch, Artikel: Kohlensulfid).

Die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs lässt sich auf die Weise ermitteln, dass man den Kohlenstoffgehalt darin, wie in einem organischen Körper, nämlich durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt. Es wird dabei so operirt, wie es S. 661 u. 662 für organische Köper im Allgemeinen und für die flüssigen im Speciellen angegeben worden ist, aber ehe die Kohlensäure in den Kaliapparat gelangt, lässt man sie durch eine Röhre gehen, worin sich Bleisuperoxyd befindet, um die schweflige Säure zurückzuhalten, die gleichzeitig mit auftritt (Seite 243). Aus dem Gewichte der erhaltenen Kohlensäure berechnet man die Menge des Kohlenstoffs; die Menge des Schwefels ergiebt sich aus dem Verluste.

Der Schwefel kann indess ebenfalls direct bestimmt werden. Man bringt ein Glaskügelchen mit einer gewogenen Menge Schwefelkohlenstoff in eine kurze Verbrennungsröhre, füllt dieselbe dann mit einem Gemenge aus Kupferoxyd und trocknem kohlensauren Natron und verschliesst die Mündung mit einem durchbohrten Korke. Man erhitzt nun, in dem Verbrennungsofen, den vordern Theil der Röhre zum Glühen und bringt dann nach und nach, den Schwefelkohlenstoff zum Verdampfen, indem man der Stelle, wo das Glaskügelchen liegt, von Zeit zu Zeit eine glühende Kohle nähert. Der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlensäure, welche entweicht, der Schwefel verbrennt zu Schwefelsäure, die von dem Natron zurückgehalten wird. Nach beendeter Operation und nachdem die Röhre erkaltet, wird der Inhalt der Röhre in ein Becherglas geschüttet und gespült und sorgfältig mit heissem Wasser ausgezogen. Der Auszug enthält schwefelsaures Natron und das überschüssige kohlensaure Natron. Man säuert denselben mit Salzsäure an und fällt daraus, heiss, die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts berechnet man die Menge des Schwefels.

Die Analyse ergiebt so, dass der Schwefelkohlenstoff enthält in 100:

Kohlenstoff	15,8
Schwefel	84,2.

Dividirt man diese Zahlen durch die resp. Aequivalentgewichte des Kohlenstoffs und Schwefels, so erhält man die Quotienten 2,63 und 5,26; nämlich:

$$\frac{15,8}{6} = 2,63$$

$$\frac{84,2}{16} = 5,26$$

Diese Quotienten stehen genau in dem Verhältniss von 1 : 2 zu einander, das heisst der Schwefelkohlenstoff enthält auf 1 Aeq. Kohlenstoff 2 Aeq. Schwefel, er ist, wie schon gesagt, die der Kohlensäure entsprechende Schwefelverbindung des Kohlenstoffs, die Sulfokohlensäure. Nun ist

1 Aeq. Kohlenstoff =	1 Vol. Kohlenstoffdampf	0,8293
2 Aeq. Schwefel =	$^2/_3$ Vol. Schwefeldampf	4,4226
Es wiegt daher:	1 Aeq.-Vol. Schwefelkohlenstoffdampf	5,2519

Der Versuch hat das specifische Gewicht des Dampfes zu 2,66 ergeben (Seite 753); man erkennt, dass diese Zahl die Hälfte von 5,25 ist, was anzeigt, dass 2 Vol. des Dampfs das Aequivalentvolumen bilden, oder, was dasselbe, dass das Aequivalentvolum des Dampfes = 2.

Sulfocarbonate. Der chemische Charakter des Schwefelkohlenstoffs ist, wie oben angeführt, der einer Sulfosäure, er bildet mit den Sulfureten, den Sulfobasen, eine Classe von Salzen (Sulfosalzen), welche den Kohlensäure-Salzen, den Carbonaten entspricht, und welche deshalb die Classe der Sulfocarbonate genannt wird. Denkt man sich z. B. in dem kohlensauren Kali, dem Kalicarbonate, den Sauerstoff durch Schwefel vertreten, so hat man Kaliumsulfocarbonat:

Kalicarbonat . . . . KaO, CO_2
Kaliumsulfocarbonat KaS, CS_2.

Die Sulfocarbonate der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden sind löslich in Wasser und lassen sich direct durch Zusammenbringen der Lösungen der Sulfobasen (Schwefelkalium, Schwefelbarium u. s. w.) mit Schwefelkohlenstoff darstellen. Sie sind schwierig in fester Form zu erhalten, da sie sich äusserst leicht zersetzen. Das Kalisalz krystallisirt aus der zu Syrupconsistenz verdampften Lösung, mit Krystallwasser, in gelben zerfliesslichen Krystallen (siehe Kaliumsulfocarbonat). Die Lösungen sind dunkelgelb (brandgelb) und werden schon bei mässiger Temperaturerhöhung zersetzt, indem durch Wasserzersetzung Schwefelwasserstoff und Kohlensäure-Salz entstehen. Auch durch den Sauerstoff der Luft werden sie, unter Abscheidung von Schwefel, in Lösungen von Kohlensäure-Salzen verwandelt.

Die Sulfocarbonate der schweren Metalle sind unlöslich und können durch Wechselzersetzung dargestellt werden. Zinksalze werden weiss, Cadmiumsalze citrongelb, Bleisalze roth, Kupfersalze braun, Quecksilberoxydsalze gelb, verdünnte Silbersalzlösungen gelb durch die Lösungen der alkalischen Sulfocarbonate gefällt. Die letzteren drei Niederschläge schwärzen sich nach einiger Zeit.

Die löslichen Sulfocarbonate entstehen auch, wenn man Schwefelkohlenstoff mit den betreffenden Sauerstoffbasen zusammenbringt, indem gleichzeitig Kohlensäure-Salze gebildet werden. 2 Aeq. der Base setzen

sich also mit 1 Aeq. Schwefelkohlenstoff zu Schwefelmetall und Kohlensäure um, welche letztere an ein drittes Aequivalent der Base tritt; z. B.

$$3 KaO \text{ und } 3 CS_2 \text{ geben: } 2(KaS, CS_2) \text{ und } KaO, CO_2$$

Wenn man ein lösliches Sulfocarbonat, z. B. Kaliumsulfocarbonat oder Ammoniumsulfocarbonat *) mit mässig verdünnter Salzsäure übergiesst, so scheidet sich eine ölige, braune brennbare, sauer reagirende Flüssigkeit aus, die mit Wasser in Berührung äusserst leicht zersetzt wird. Sie ist die den Sulfocarbonaten entsprechende Wasserstoffverbindung, das Wasserstoffsulfocarbonat, die Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit Schwefelkohlenstoff: HS, CS_2

$$KaS\ CS_2 \text{ und } HCl \text{ geben } HS, CS_2 \text{ und } KaCl$$

Das Wasserstoffsulfocarbonat, welches dem nicht gekannten Hydrate der Kohlensäure: HO, CO_2 entspricht, hat ganz den Charakter einer Wasserstoffsäure; mit Sauerstoffbasen zusammengebracht, wird ihr Wasserstoff dazu verwandt, mit dem Sauerstoff der Basen Wasser zu bilden und es entsteht ein Sulfocarbonat: z. B.

$$HS, CS_2 \text{ und } KaO \text{ geben } KaS, CS_2 \text{ und } HO.$$

Aus diesem Grunde kann die Verbindung als eine mit Schwefelkohlenstoff gepaarte Schwefelwasserstoffsäure betrachtet werden, als Kohlenschwefelwasserstoffsäure: $HS\widehat{\ }CS_2$ und die Sulfocarbonate sind dann Schwefelmetalle, gepaart mit Schwefelkohlenstoff; das Kaliumsalz z. B. ist dann $KaS\widehat{\ }CS_2$ (siehe Kieselflusssäure S. 638).

Nach der Binar-Theorie der Zusammensetzung der Salze und Säuren (Seite 375) erhält die Kohlenschwefelwasserstoffsäure die Formel: $H(CS_3)$, nach welcher sie die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radicals CS_3, welches man Carbosulfan nennen könnte, also Carbosulfanwasserstoffsäure ist. Die Salze sind dann Carbosulfanide: das Kalisalz z. B. $Ka(CS_3)$ (Vergleiche Seite 638).

Wenn Schwefelkohlenstoff anstatt mit wässeriger Lösung, mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat zusammengebracht wird, so nimmt der Alkohol an der eintretenden Zersetzung Theil und es scheidet sich sogleich ein Salz in seidenglänzenden Nadeln aus, welches, um es unzersetzt zu erhalten, auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen, dann zwischen Fliesspapier gepresst und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet werden muss. Das Salz hat den Namen äthersulfokohlensaures Kali erhalten und man hat ihm die Formel: $KaO, CS_2 + C_4H_5O, CS_2$

*) Zur Darstellung des Ammoniumsulfocarbonats sättigt man 10 Vol. absoluten Alkohol mit Ammoniakgas, vermischt hierauf die Lösung in einer verschliessbaren Flasche mit 1 Vol. Schwefelkohlenstoff und stellt sie eine Stunde lang in eiskaltes Wasser. Das Salz scheidet sich in federartigen Krystallen aus; man sammelt dieselben auf Leinen, und wäscht sie mit Alkohol und mit Aether einigemal ab.

gegeben, nach welcher es aus einer Verbindung von Schwefelkohlenst
mit Kali und einer Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Aether beste
Zeise, der Entdecker des Salzes, nannte es xanthogensaures Ka
weil seine Lösung in der Lösung eines Kupferoxydsalzes einen braun
sehr bald schön gelb werdenden Niederschlag hervorbringt. Aus de
stark erkalteten Lösung des Kalisalzes scheidet verdünnte Schwefelsä
die entsprechende Wasserstoffverbindung, die Aethersulfokohl
säure: $HO, CS_2 + C_4H_5O, CS_2$ aus. In Rücksicht darauf, dass
Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Sauerstoffbasen etwas Auf
lendes hat, sind andere Formeln für diese Classe von Verbindungen
geschlagen worden. Die Verbindungen gehören der organischen Che
an, und werden daher in dieser näher besprochen werden (siehe
Chemisches Wörterbuch, Supplement, Artikel: Aethersulfokohlensäure

Starrer Schwefelkohlenstoff. Die Kohle, welche bei
Darstellung des Schwefelkohlenstoffs in der Röhre oder Retorte zurü
bleibt, ist sehr zerfressen und enthält einen Antheil Schwefel, der d
Erhitzen nicht abgeschieden werden kann. Berzelius ist geneigt, d
Verbindung für ein Sulfuret des Kohlenstoffs zu halten.

Chlorkohlenstoff.

Chlor und Kohlenstoff lassen sich direct nicht mit einan
vereinigen, aber auf indirecten Wegen können Verbindungen der beid
Elemente erhalten werden. Wenn Chlorgas im Ueberschusse auf K
lenwasserstoffe wirkt, so verbindet sich im Allgemeinen ein Theil
Chlors mit dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs zu Chlorwasserst
säure und ein anderer Theil tritt dann an die Stelle des Wassers
wird, wie man sagt, dem Wasserstoffe in der Verbindung substitu
Unter der Voraussetzung, dass das Chlor in allen Fällen auf diese W
wirkte, müssten sich hiernach natürlich aus allen Kohlenwasserstoffen
und deren Zahl ist sehr gross (Seite 699) — durch Behandlung
Chlor Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff darstellen lassen, wel
entweder den Wasserstoff-Verbindungen genau entsprächen, dass heis
welche dasselbe Verhältniss der Aequivalente zeigten und auch diese
Anzahl der Aequivalente enthielten, oder welche doch in Rücksicht d
erstern den Wasserstoff-Verbindungen analog wären, da die Substitu
des Chlors für den Wasserstoff stets Aequivalent für Aequivalent erfolg
Bis zu welcher Ausdehnung diese Wirkung des Chlors sich erstreck
kann in diesem Augenblicke noch nicht gesagt werden, aber dass sie e
sehr allgemeine ist, lässt sich wohl behaupten. Entsteht bei der ers
Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoff eine Verbindung des K
lenwasserstoffs mit Chlor, so ist, wie leicht einzusehen, das Endresu
der Einwirkung ein Chlorkohlenstoff, welcher mehr Aequivalente C
enthält, als der Kohlenwasserstoff Aequivalente Wasserstoff enthielt
dasselbe ist natürlich auch der Fall, wenn man Chlor auf anderwe

gebildete Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor einwirken lässt.

Man glaubte lange Zeit, dass das Chlor überhaupt nur auf angegebenem Wege, nämlich durch Substitution für Wasserstoff, mit dem Kohlenstoff verbunden werden könne, aber in neuerer Zeit hat Kolbe dargethan, dass auch durch Deplacirung des Schwefels im Schwefelkohlenstoff, im Kohlenstoffsupersulphid, ein entsprechendes Kohlenstoffsuperchlorid erhalten werden kann.

Wir wollen in dem Folgenden betrachten:

das Kohlenstoffsuperchlorid CCl_2, welches der Kohlensäure entspricht,

das Kohlenstoffsuperchlorür C_2Cl_3, welches mit der Oxalsäure correspondirt,

das Kohlenstoffchlorid . . . CCl, welches dem Kohlenoxyd analog ist, und

das Kohlenstoffchlorür . . . C_2Cl, für welches die entsprechende Sauerstoffverbindung mangelt.

Die beiden letzteren treten als Zersetzungsproducte der ersteren durch Glühhitze auf.

Kohlenstoffsuperchlorid. Formel: CCl_2. — In 100: Chlor 7,8, Sauerstoff 92,2. — Von Regnault zuerst durch Einwirkung des Chlors auf die organische Verbindung: C_2H_3Cl, welche Methylchlorür genannt wird, erhalten, dann von Dumas durch Einwirkung von Chlor auf leichtes Kohlenwasserstoffgas: C_2H_4 und später von Kolbe durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff: CS_2 dargestellt.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür: C_2H_3Cl entstehen, in Folge theilweiser Substitution, zunächst zwei andere Körper, von denen der eine, nach der Formel: C_2HCl_3 zusammengesetzte, das bekannte Chloroform oder Formylsuperchlorid darstellt (siehe unten). Dieses Formylsuperchlorid verwandelt sich nun durch fortgesetzten Einfluss des Chlors in Kohlensuperchlorid, indem ein Theil des Chlors den Wasserstoff hinwegnimmt, ein anderer Theil an die Stelle des Wasserstoffs tritt: C_2HCl_3 und $2Cl$ geben C_2Cl_4 und HCl. Da sich nun das Formylsuperchlorid leichter und weniger kostspielig, als durch Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür, auf andere Weise bereiten lässt, so z. B. durch Destillation von sehr wässerigem Weingeist über Chlorkalk, und jetzt im Handel wohlfeil zu haben ist, so benutzt man zweckmässig nicht das Methylchlorür, sondern das Formylsuperchlorid zur Gewinnung des Kohlenstoffsuperchlorids.

Das Formylsuperchlorid wird in eine tubulirte Retorte gegeben, an deren Halse eine kleine, ebenfalls tubulirte Vorlage befestigt ist, die stark abgekühlt werden kann. Durch einen Kork in dem Tubulus der Retorte lässt man bis auf deren Boden eine Glasröhre hinabtreten, welche mit einem Chlorentwickelungs-Apparate in Verbindung steht. Das in

diesem entwickelte und durch Trockenröhren geleitete, also vollkom-
ausgetrocknete Chlorgas wird von dem Formylsuperchlorid langsam a-
sorbirt unter Freiwerden von Salzsäuregas, welches man, zugleich –
dem überschüssigen Chlorgase, durch eine in dem Tubulus der Vorl-
befestigte Röhre ableitet. Die Retorte wird gelinde erwärmt, bis –
Formylsuperchlorid in schwaches Sieden geräth. Wenn die Dämpfe d-
selben sich in der Atmosphäre von Chlorgas condensiren, so wir- -
Einwirkung des Chlors bedeutend erleichtert, und wenn das Formylsu-
chlorid überdestillirt ist, so hat sich schon ein grosser Theil dav- -
Kohlenstoffsuperchlorid verwandelt und zwar ein um so grösserer T-
je langsamer die Destillation bewerkstelligt wurde. Man muss die -
stillation auf diese Weise mehrmals wiederholen. Sobald das au- .
Vorlage durch die Röhre entweichende Gas nicht im Mindesten r-
raucht, wenn es an die Luft kommt, hat die Bildung von Chlorwa-
stoffsäure aufgehört, ist die Zersetzung beendet. Das entstandene K
lenstoffsuperchlorid enthält Chlor absorbirt; zur Entfernung de-
giesst man es in eine Retorte auf Quecksilber, welches das Chlor a-
nimmt, dann destillirt man ab.

Lässt man auf die Seite 703 beschriebene Weise 1 Vol. getro-
tes leichtes Kohlenwasserstoffgas mit 4 Vol. trocknem Chlorgase o-
mit ein wenig mehr zusammentreten, so bildet sich allmälig Chlorwa-
stoffsäuregas und eine farblose Flüssigkeit, welche das Kohlenstoffsu-
chlorid ist:

$$C_2H_4 \text{ und } 8\,Cl \text{ geben: } 2\,CCl_2 \text{ und } 4\,HCl$$
$$\text{oder } C_2{}^vH_8 \text{ und } 16\,{}^vCl \text{ geben: } 2\,C{}^vCl_4 \text{ und } 8\,{}^vH\,{}^vCl$$
$$(4 \text{ Vol.}) \quad (16 \text{ Vol.}) \qquad\qquad (8 \text{ Vol.})$$

Die Hälfte des Chlors giebt also mit dem Wasserstoffe des Kohl-
wasserstoffgases: Chlorwasserstoffsäure, die andere Hälfte tritt als S-
stitut für den deplacirten Wasserstoff an den Kohlenstoff.

Mit Leichtigkeit und in jeder Menge kann das Kohlensuperchl-
nach Kolbe auf folgendem Wege dargestellt werden (Annalen der C-
mie und Pharmacie, Bd. 45, Seite 41). Man leitet einen Strom v-
kommen getrocknetes Chlorgas durch ein Gefäss, welches Schwefelk-
lenstoff enthält, und lässt das aus demselben entweichende Gemenge v-
Chlorgas und Schwefelkohlenstoffdampf in ein Porzellanrohr treten, da-
zur Vergrösserung der Oberfläche, mit Porzellanscherben angefüllt i-
und welches in einem Ofen in lebhafter Rothglühhitze erhalten wird.
Durch Einwirkung des Chlors auf den Schwefelkohlenstoff in der Glü-
hitze entstehen Chlorschwefel und Kohlenstoffsuperchlorid, welche sic-
beide gemeinschaftlich in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage verdichten,
die mit der Porzellanröhre in Verbindung gesetzt ist. Um nun das Koh-
lenstoffsuperchlorid rein zu erhalten, wird das erhaltene Gemisch allmä-
lig, so dass es sich nicht erhitzt, mit Kalilauge oder Kalkmilch im Ueber-
schuss vermischt, einige Zeit unter öfterm Umschütteln damit stehen ge-
lassen und dann destillirt, wo das Kohlenstoffsuperchlorid übergeh-

Die Alkalien zersetzen nämlich den Chlorschwefel und binden die Zersetzungsproducte.

Zum Gelingen des Processes ist es erforderlich, dass das Chlorgas so wie auch der Schwefelkohlenstoff vollkommen trocken seien, weil das Vorhandensein von Feuchtigkeit Veranlassung giebt zur Entstehung von schwefligsaurem Kohlensuperchlorid. Erwärmung des Schwefelkohlenstoffs muss ebenfalls vermieden werden, weil sonst, in Folge zu reichlicher Abdunstung, ein Antheil desselben der Zersetzung entgeht, der dann nur schwierig von dem Superchloride zu trennen ist.

Das Kohlenstoffsuperchlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,56 specif. Gew. Es riecht angenehm, ätherartig, aromatisch stechend, siedet bei 77° C. und verbrennt in der Weingeistflamme unter Erzeugung von Salzsäuredampf (Kolbe). Vom Wasser wird es nicht aufgenommen, aber Aether und Alkohol lösen es auf. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde von Regnault, der es aus Chlormethyl darstellte, zu 5,243 gefunden, von Kolbe, der es aus Schwefelkohlenstoff bereitete, zu 5,24, woraus sich ergiebt, dass 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 4 Vol. Chlorgas 2 Vol. Kohlenstoffsuperchloriddampf geben. Das berechnete specifische Gewicht ist: 5,30. Wässerige Kalilösung verändert das Superchlorid nicht, geistige Kalilösung wirkt erst nach längerer Zeit darauf ein, es scheiden sich Chlorkalium und kohlensaures Kali ab. Der Dampf durch ein glühendes Rohr getrieben zerfällt in Chlor und ein flüssiges Gemenge von Superchlorür: $C_2 Cl_3$ und Chlorid: C Cl.

Die Entstehung des Kohlenstoffsuperchlorids aus Methylchlorür, Formylsuperchlorid und leichtem Kohlenwasserstoffgas, durch Substitution von Chlor für Wasserstoff, verdeutlicht sehr wohl im Allgemeinen die Substitution, wie sie sich bei organischen Körpern häufig zeigt und das Gesetz der chemischen Typen, deshalb mögen noch ein Paar Worte darüber hier eine Stelle finden.

Dumas nennt chemische Typen: Gruppen von Elementen, in denen jedes einzelne Element durch ein anderes, ja auch durch eine Verbindung, ersetzt werden kann, ohne dass dadurch die Anordnung, Gruppirung, der Elemente geändert wird. (Einleitung, Seite XVI.)

Wie oben gesagt, erhält man bei der Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl, durch theilweise Substitution des Chlors für Wasserstoff, zunächst zwei Körper, von denen der eine das Chloroform, und schliesslich, durch gänzliche Substitution des Chlors für den Wasserstoff, das Kohlenstoffsuperchlorid.

Alle diese Körper gehören nun zu demselben chemischen Typus, wie es auf den ersten Blick erkannt wird, wenn man ihre Formeln, wie folgt geschrieben, neben einander stellt und die Namen hinzufügt, welche Regnault, der zuerst diese Körper näher untersuchte, dafür gewählt hat.

Methylchlorür.	Erstes Product.	Chloroform.	Kohlensuperchlor.
(éther méthylique hydrochlorique)	(é. m. h. monochloruré)	(é. m. h. bichloruré)	(é. m. h. perchloruré).
$C_2 H_3 Cl$	$C_2\,{}^{H_2}_{Cl}\,Cl$	$C_2\,{}^{H}_{Cl_2}\,Cl$	$C_2 Cl_3 Cl$

Man erkennt, dass nach dieser Voraussetzung dem Kohlenstoffsup- chlorid nicht die Formel: $C Cl_2$, sondern die Formel: $C_2 Cl_4$ zukom und dass demselben sogar der Name geraubt wird.

Das Methylchlorür: $C_2 H_3 Cl$ ist offenbar nicht das erste, sonde schon das zweite Glied unserer Reihe, das erste Glied wird der Kohle wasserstoff: $C_2 H_4$ sein. In der That erhielt Dumas später das Kohlens superchlorid, wie es oben gesagt wurde, durch Einwirkung des Ch auf das leichte Kohlenwasserstoffgas. Die Formel: CH_2 ist der ei fachste Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Gases, und n derselben wird unser Kohlenstoffsuperchlorid die Formel: $C Cl_2$ erhalt Verdoppelt man aber, wie wir es gethan haben, die Formel, das he schreibt man dieselbe: $C_2 H_4$, so wird das Gas sogleich in einen Körp vom Typus des Methylchlorürs, Formylsuperchlorids u. s. w. verwand und eben aus diesem Grunde ist vorzugsweise die Verdoppelung erf (S. 704). Man hat dann die Reihe:

Leichtes Kohlenwasserstoffgas.	Methylchlorür.	Ether m. h. monochloruré.	Chloroform.	Kohlenstoffsuperchlorid
$C_2 H_4$	$C_2\,{}^{H_3}_{Cl}$	$C_2\,{}^{H_2}_{Cl_2}$	$C_2\,{}^{H_1}_{Cl_3}$	$C_2 Cl_4$

in welcher das leichte Kohlenwasserstoffgas und unser Kohlenstoffsuper- chlorid Anfang und Ende bilden. Melsens hat wirklich aus dem Koh- lenstoffsuperchloride, durch Substitution von Wasserstoff für Chl wieder leichtes Kohlenwasserstoffgas erhalten (Pharmaceutisches Central- blatt, 1850, S. 683).

Endlich ist von Kolbe, wie oben gesagt, das Kohlenstoffsuperchlori durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff dargestellt word Die Formel für den Schwefelkohlenstoff ist: CS_2, die Formel für d daraus entstehende Superchlorid wird daher: $C Cl_2$. Die Verdoppelu der Formel des Schwefelkohlenstoffs, um denselben in die obige Reih zu bringen und zu der Formel $C_2 Cl_4$ für den Kohlenstoffsuperchlorid z gelangen, lässt sich auf andere Weise durchaus nicht rechtfertigen, und kann daher die Frage aufgeworfen werden: ist das durch Einwirk von Chlor auf Schwefelkohlenstoff resultirende Superchlorid wirklich ide tisch mit dem aus dem Kohlenwasserstoffgase, aus dem Chloroform u. s. w erhaltenen Superchloride, oder sind beide verschiedene und nur polyme Körper, resp. nach der Formel: $C Cl_2$ und $C_2 Cl_4$ zusammengesetzt. Di Frage ist leicht zu beantworten. Wenn das aus dem Kohlenwasserstoff gase und dem Chloroform erhaltene Superchlorid in der That nach der Formel: $C_2 Cl_4$, das aus dem Schwefelkohlenstoff erhaltene aber nach der

Formel: $C Cl_2$ zusammengesetzt wäre, so müsste das specifische Gewicht des Dampfes von jenem doppelt so gross als das von diesem sein. Die Versuche von Regnault und Kolbe haben in dieser Beziehung widersprochen; das specifische Gewicht des Dampfes ist gleich gefunden worden (siehe oben), und auch im Uebrigen zeigt sich ganz gleiches Verhalten. Wenn man daher nicht gelten lassen will, dass aus 2 Aeq. Schwefelkohlenstoff ($C_2 S_4$) 1 Aeq. $C_2 Cl_4$ entsteht, so bleibt nur übrig zuzugestehen, dass durch Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür, Chloroform, nicht ein Superchlorid von gleichem Typus, das heisst, von gleichem Verhältniss der Aequivalente und von gleicher Anzahl der Aequivalente, sich bilde, sondern dass nur, dem Gesetze der Aequivalente gemäss, ein in Hinsicht auf das Verhältniss der Aequivalente proportionales Zersetzungsproduct erhalten werde, wie es oben Seite 758 im Allgemeinen schon ausgesprochen worden ist. Für die Formel: $C Cl_2$ kann noch der Umstand angezogen werden, dass das Kohlenstoffsuperchlorid eine Verbindung eingeht mit schwefliger Säure, welche auf 1 Aeq. der letztern 1 Aeq. $C Cl_2$ enthält, welche nämlich nach der Formel: $C Cl_2, SO_2$ zusammengesetzt ist. Die Formel: $C_2 Cl_4$ würde diese Formel in $C_2 Cl_4$, $2 SO_2$ oder $C_2 Cl_4, S_2 O_4$ verwandeln, was allerdings zur Veranschaulichung mancher Zersetzungen geeignet erscheint.

Kohlenstoffsuperchlorür. Anderthalb Chlorkohlenstoff. — Formel: $C_2 Cl_3$ oder $C_4 Cl_6$. — In 100: Kohlenstoff 10,14, Chlor 89,86. — Das Kohlenstoffsuperchlorür war die erste Verbindung des Chlors mit Kohlenstoff, welche man kennen lernte; sie wurde zuerst von Faraday durch Einwirkung von Chlorgas auf das Oel des ölbildenden Gases erhalten.

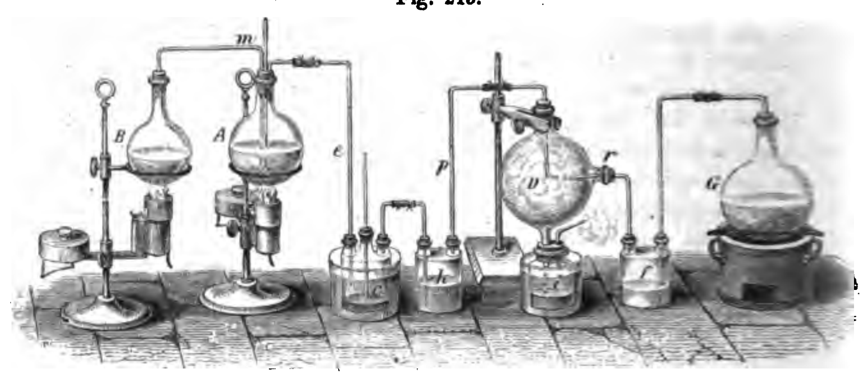
Lässt man schweres Kohlenwasserstoffgas (ölbildendes Gas) und Chlorgas direct aus den Entwickelungsapparaten, also feucht, in einen geräumigen Ballon, ohngefähr zu gleichen Volumen, zusammentreten, so entsteht, wie oben Seite 708 angegeben ist, eine ölige oder vielmehr ätherartige Flüssigkeit, das sogenannte Oel des ölbildenden Gases, die Flüssigkeit der holländischen Chemiker. Hört man mit dem Zuleiten des schweren Kohlenwasserstoffgases auf, sobald sich eine hinreichende Menge dieser Flüssigkeit gebildet hat, füllt man den Ballon dann ganz mit Chlorgas und setzt man ihn hierauf, verschlossen, der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so verschwindet die Farbe des Chlorgases, indem ein gleiches Volumen Chlorwasserstoffsäuregas an seine Stelle tritt. Wird dies durch Einblasen von Luft und Abwaschen mit Wasser entfernt, der Ballon dann von Neuem mit Chlorgas gefüllt und in die Sonne gestellt, und dies so oft wiederholt, als noch Chlorwasserstoffsäure entsteht, so verwandelt sich die ganze Menge des Oeles des ölbildenden Gases in eine starre krystallinische farblose Substanz, welche das Kohlenstoffsuperchlorür ist. Nach Liebig kann die Wirkung des Lichtes bei dieser Umwandlung durch Wärme ersetzt werden, denn es entsteht nach ihm das Superchlorür eben so leicht, wenn man Chlorgas auf die bei dem Su-

perchlorid beschriebene Weise (Seite 759) so lange durch das siedende Oel des ölbildenden Gases leitet, als noch Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt wird. Beim Erkalten, noch mehr bei künstlicher Abkühlung, krystallisirt es aus.

Zur Darstellung des Oels des ölbildenden Gases für diesen Zweck dient der Fig. 215 abgebildete Apparat.

D ist der Ballon, in welchem die beiden Gase, das schwere Koh-

Fig. 215.



lenwasserstoffgas und Chlorgas zusammentreten. Was links von *D* steht, gehört zur Erzeugung und Reinigung des erstern Gases, was rechts davon, zur Entwickelung und Reinigung des Chlorgases. In *A* befindet sich Schwefelsäure vom Siedepunkt 165⁰ C., in *B* alkoholisirter Weingeist; *e* ist eine abgekühlte Woulf'sche Flasche, in welcher sich der grösste Theil des Wasserdampfes verdichtet, *h* ist eine halb mit Wasser gefüllte Flasche, in welcher der Weingeistdampf zurückgehalten wird (siehe oben Seite 705). *F* ist der Kolben mit der Mischung zur Chlorentwickelung, *f* die Waschflasche für das Chlorgas. Man beginnt mit der Entwickelung des Chlors nicht eher, als bis der Ballon *D* völlig mit schwerem Kohlenwasserstoffgase angefüllt ist und regulirt dann die Gasströme, so dass dies Gas immer etwas im Ueberschusse vorhanden. Das entstehende flüssige Product fliesst aus *D* in die Flasche *i*, wird also auf diese Weise der ferneren Einwirkung des Chlors entzogen; das immer zugleich auftretende Chlorwasserstoffsäuregas entweicht aus der Röhre, die im Korke von *i* befestigt ist.

Zur Reinigung wird das erhaltene Product wiederholt mit Wasser und wässeriger Kalilauge, dann einige Mal mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und aus dem Wasserbade davon abdestillirt, so lange die Säure noch gefärbt wird, hierauf über Kalk rectificirt, wiederholt mit Schwefelsäure destillirt und schliesslich mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die reine Flüssigkeit ist farblos, hat das specifische Gewicht 1,280 und siedet bei 85⁰ C.

In Betreff der Art und Weise der Entstehung des Kohlenstoffsuper-

chlorürs bei der Einwirkung von Chlor auf das Oel des ölbildenden Gases hat im Allgemeinen Alles das Geltung, was bei der Bildung des Kohlenstoffsuperchlorids aus dem Methylchlorür gesagt worden ist. Es findet Substitution des Chlors für Wasserstoff Statt. Auch lassen sich für den vorliegenden Fall über die absolute Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff und Chlor, welche in ein Aequivalent der Verbindung eingehen, Betrachtungen anstellen, ganz ähnlich denen, wie sie oben bei dem Superchlorid angestellt worden sind.

Die Formel CH für das schwere Kohlenwasserstoffgas repräsentirt den einfachsten Ausdruck der procentischen Zusammensetzung. Die einfachste Formel für die daraus durch Chlor erzeugte Flüssigkeit ist: C_2H_2Cl. Hieraus leitet eben Berzelius die Formel: C_2H_2 für das schwere Kohlenwasserstoffgas ab und nennt es, als zusammengesetztes Radical, Elayl. Die Chlorverbindung wird dann zum Elaylchlorür (Seite 709). Substituirt man nun in der Formel des Elaylchlorürs: C_2H_2Cl, dem Wasserstoff Chlor, so kommt man auf die Formel: C_2Cl_2Cl oder C_2Cl_3 für das Kohlenstoffsuperchlorür.

Giebt man dem schweren Kohlenwasserstoffgase wegen seiner Entstehung aus dem Alkohol ($C_4H_6O_2$), die Formel: C_4H_4 und nennt man es, mit Mitscherlich und Dumas, Aetheringas, so wird die Chlorverbindung zu Chlorätherin: $C_4H_4Cl_2$. Substituirt man in dieser Formel dem Wasserstoff Chlor, so gelangt man zu der Formel: C_4Cl_6 für unsern Chlorkohlenstoff. Hält man das schwere Kohlenwasserstoffgas für Vinylwasserstoff (Kolbe), Aldehydènwasserstoff (Regnault), Acetylwasserstoff (Liebig), das ist für H, C_4H_3, so ist unsere Chlorverbindung: HCl, C_4H_3Cl, nämlich Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, Aldehydènchlorür-Chlorwasserstoff oder Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, und sie entsteht indem sowohl das Radical als auch der Wasserstoff sich mit dem Chlor vereinigen. Durch Einwirkung von Chlor werden nun successive die Wasserstoffäquivalente des Vinylchlorürs (Aldehydènchlorürs, Acetylchlorürs), durch Chloräquivalente vertreten und endlich wird Chlorkohlenstoff von der Formel: C_4Cl_6 erhalten, wie es sich auf folgende Weise anschaulich machen lässt.

Oelbildendes Gas (schweres Kohlenwasserstoffgas)	C_4H_3	$+H$
Erstes Product, Oel des ölbildenden Gases . . .	C_4H_3Cl	$+HCl$
Zweites Product	$C_4H_2Cl_2$	$+HCl$
Drittes Product	C_4HCl_3	$+HCl$*)
Letztes Product, Kohlenstoffsuperchlorür . . .	C_4Cl_6	

*) Fast überflüssig ist wohl die Bemerkung, dass es lächerlich erschiene zu glauben, es werde auch der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs dieser Formeln durch Chlor deplacirt. Es hiesse dies sagen, dass 2 Cl gleich seien HCl, worin H durch Cl vertreten! Der Wasserstoff des Radicals allein wird durch Chlor vertreten, es entsteht zuerst wahrscheinlich C_4Cl_4, das Kohlenstoffchlorid, und dieses giebt mit Cl_2 das Superchlorür: C_4Cl_6.

oder

Oel des ölbildenden Gases.	Zweites Product.	Drittes Product.	Kohlenstoffsuperchlorür.
$C_4{}^{H_4}_{Cl_2}$	$C_4{}^{H_3}_{Cl_3}$	$C_4{}^{H_2}_{Cl_4}$	$C_4\,Cl_6$

Wie man sieht, fehlen in der Reihe die beiden ersten Glieder, nämlich das Glied: $C_4{}^{H_5}_{Cl}$ und das Glied: $C_4\,H_6$, der dem Kohlenstoffsuperchlorür proportionale Kohlenwasserstoff. Beide Glieder sind noch unbekannt, aber es giebt eine mit dem Gliede $C_4{}^{H_5}_{Cl}$ isomere Verbindung, das Aethylchlorür: $C_4\,H_5\,Cl$, der bekannte leichte Salzäther, das Analogon vom Methylchlorür. Die Verbindung liefert bei der Behandlung mit Chlor, gechlorte Producte, welche gleiche Zusammensetzung haben mit denen aus dem Oel des ölbildenden Gases entstehenden Producten, aber doch ganz andere Körper sind, verwandelt sich indess schliesslich ebenfalls in Kohlenstoffsuperchlorür, weshalb man sie zur Darstellung desselben sehr gut benutzen kann.

Man entwickelt das Aethylchlorür, welches bei gewöhnlicher Temperatur (über 12° C.) gasförmig ist, am besten durch Erhitzen eines Gemenges von Salzsäure und Alkohol in einem geräumigen Kolben, leitet das Gas erst durch etwas Wasser, dann durch concentrirte Schwefelsäure, dann wieder durch Wasser und lässt es nun durch die seitliche Tubulatur in einen Ballon treten, durch dessen entgegengesetzte Tubulatur das gewaschene Chlorgas einströmt. Der Apparat wird in ähnlicher Weise zusammengestellt, wie zur Bereitung des Oels des ölbildenden Gases. Der Ballon *D* muss, wenigstens zur Einleitung des Processes, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt werden. Wenn man das Aethylchlorür im Ueberschusse gegen das Chlor hält, so sammelt sich unter dem Wasser der sehr stark erkälteten Flasche *i* eine reichliche Menge einer Flüssigkeit, welche dem Oele des ölbildenden Gases ähnlich riecht und schmeckt, auch mit diesem gleiche Zusammensetzung hat ($C_4\,H_4\,Cl_2$), und doch ein ganz anderer Körper ist, namentlich ganz andere Zersetzungsproducte giebt als jenes. Dieses intermediäre Product löst Chlor reichlich auf, und bringt man diese Auflösung ins Sonnenlicht, so wird ziemlich schnell aller Wasserstoff verdrängt und man erhält: $C_4\,Cl_6$. Wie Regnault gefunden, liegen zwischen dem Aethylchlorür und dem Kohlenstoffsuperchlorür nicht weniger als 4 Zwischenproducte, welche alle zum Typus des Aethylchlorürs gehören und deren Zusammensetzung und Bildung sich am besten durch die folgenden Formeln veranschaulichen lässt.

Aethylchlorür	Erstes Product	Zweites Product	Drittes Product
(Ether hydrochlorique)	(éth. h. monochloruré)	(éth. h. bichloruré)	(éth. h. trichloruré)
C_4H_5Cl	$C_4{}^{H_4}_{Cl}Cl$	$C_4{}^{H_3}_{Cl_2}Cl$	$C_4{}^{H_2}_{Cl_3}Cl$

Viertes Product	Fünftes Product.
(éth. h. quadrichloruré)	(éth. h. perchloruré, Chlorkohlenstoff).
$C_4{}^{H}_{Cl_4}Cl$	C_4Cl_5Cl oder C_4Cl_6.

Vergleicht man diese Formeln mit den oben Seite 762 gegebenen, so springt die Uebereinstimmung ins Auge: Methylchlorür, C_2H_3Cl, muss als Endresultat der Einwirkung des Chlors Kohlenstoffsuperchlorid: C_2Cl_4 geben, während Aethylchlorür, C_4H_5Cl, nothwendig das Kohlenstoffsuperchlorür: C_4Cl_6 liefern muss. Rechnet man daher das Kohlenstoffsuperchlorür zur Gruppe des Aethers oder Aethylchlorürs, so kommt ihm die Formel: C_4Cl_6, nicht die Formel: C_2Cl_3 zu.

Wenn man berücksichtigt, dass der Kohlenwasserstoff C_2H_4, das leichte Kohlenwasserstoffgas, bei der Einwirkung von Chlor, dieselben gechlorten Producte liefert, welche das Methylchlorür C_2H_3Cl liefert, so kann kein Zweifel darüber obwalten, dass nicht die beiden Körper ein und derselben Reihe angehören. Da nun aber das Oel des ölbildenden Gases: $C_4H_4Cl_2$ ganz andere gechlorte Producte liefert, als Aethylchlorür C_4H_5Cl, so muss man annehmen, dass es zwei verschiedene, noch unbekannte Kohlenwasserstoffe von der Formel: C_4H_6 giebt, von denen der eine der Reihe des Oels des ölbildendes Gases, der andere der Reihe des Aethylchlorürs, angehört. Regnault hat den letzteren Acétène genannt.

Leitet man die Dämpfe von Kohlenstoffsuperchlorid: CCl_2 durch eine glühende Porzellanröhre, so erhält man ein flüssiges Gemenge von Superchlorür und Chlorid, welches, in trocknem Chlorgase dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich fast augenblicklich in festes Superchlorür verwandelt (Regnault, Kolbe).

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe Kohlenstoffsuperchlorür wird, zur Reinigung, mit Wasser abgespühlt, dann in Alkohol gelöst und diese Lösung in Wasser getröpfelt, welches ganz wenig Kali enthält. Es wird durch das Wasser gefällt; man wäscht es mit Wasser ab und trocknet es durch Pressen zwischen Fliesspapier. Es ist dann leicht zerreiblich, farblos, fast geschmacklos, von campherartigem Geruch, schmilzt bei 160° C., siedet bei 180°. Die Dämpfe verdichten sich zu farblosen Krystallen. Wasser löst es, wie sich aus dem Gesagten ergiebt, nicht auf, Weingeist, Aether, Fette und flüchtige Oele lösen es leicht; aus der Auflösung in Weingeist und Aether kann es in bestimmbaren Krystallen erhalten werden. Es ist schwer verbrennlich, brennt nur in der Weingeistflamme unter Verbreitung von Chlorwasserstoffsäure-

dämpfen. Durch glühende Alkalien und alkalische Erden wird es zersetzt unter Bildung von Chlormetallen, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Kalilauge und Kaliumsulphhydrat in wässeriger Lösung wirken nicht zersetzend ein, aber eine geistige Auflösung des letztern verwandelt es in Kohlenchlorid, in die folgende Verbindung.

Das specifische Gewicht seines Dampfes wurde von Regnault 8,1 gefunden, wonach 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 3 Vol. Chlorgas 1 Vol. Kohlensuperchlorürdampf geben. Der Dampf des Superchlorürs, welcher durch Zersetzung des Superchlorids in der Glühhitze erhalten worden ist, soll indess nach Regnault nur ein halb so grosses specifisches Gewicht, nämlich das specifische Gewicht 4,082 besitzen, nach welchem 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 3 Vol. Chlorgas 2 Vol. des Dampfes liefern. Ist dies gegründet, so haben wir zwei polymere Modificationen des Kohlenstoffsuperchlorürs mit den verschiedenen Formeln: C_4Cl_6 und C_2Cl_3 (Seite 762). Bei der ersten wird dann das Aequivalentvolumen durch 4 Volumina Dampf, bei der zweiten durch 2 Vol. gebildet.

Den Namen Kohlenstoffsuperchlorür hat unser Chlorkohlenstoff erhalten, weil er mit der Oxalsäure correspondirt. Der Name Anderthalb Chlorkohlenstoff bezeichnet, dass die Aequivalente des Kohlenstoffs und Chlors darin in dem Verhältnisse von 1 : $1^1/_2$ stehen, und die Namen $^3/_2$ Chlorkohlenstoff oder $^6/_4$ Chlorkohlenstoff sollen noch überdies die absolute Anzahl der Aequivalente namhaft machen.

Kohlenstoffchlorid. Einfach Chlorkohlenstoff. — Formel: CCl. — In 100: Kohlenstoff 14,47, Chlor 85,53.

Von Faraday durch Zersetzung des Superchlorürs in höherer Temperatur zuerst erhalten. Zur Darstellung desselben leitet man langsam den Dampf des Superchlorürs durch eine rothglühende Porzellanröhre oder Glasröhre, welche zur Vergrösserung der Oberfläche mit Porzellanstücken oder Glasstücken angefüllt ist, und lässt die Zersetzungsproducte, Chlorid und Chlorgas, in eine durch Eis gekühlte Vorlage treten, in welcher sich das erstere zur Flüssigkeit verdichtet, während das letztere daraus entweicht. Meistens sind dem so erhaltenen Chloride noch Krystalle beigemengt, — entweder unzersetztes Superchlorür oder das folgende Chlorür —, von diesen giesst man es ab, schüttelt es dann zur Entfernung des absorbirten Chlors mit metallischem Quecksilber und destillirt es bei gelinder Wärme, mit Zurücklassung der letzten Antheile, worin sich die weniger flüchtigen starren Verbindungen finden. Es ist rein, wenn ein Tropfen auf einem Uhrschälchen verdampft, ohne dass etwas Krystallinisches hinterbleibt.

Nach Regnault erhält man das Chlorid durch Einwirkung einer alkoholischen Auflösung von Kaliumsulphhydrat auf das Superchlorür. Man setzt zu einer Auflösung des Kohlensuperchlorürs in Alkohol von einer Auflösung des Sulphhydrats in Alkohol so lange hinzu, als sich noch Schwefelwasserstoff entwickelt, decanthirt das Flüssige von dem ausge-

schiedenen Chlorkalium und Schwefel und destillirt, wo eine Auflösung des Chlorids in Alkohol übergeht. Durch Vermischen derselben mit Wasser wird das Chlorid ausgefällt. — Oder man destillirt ohne Weiteres das Superchlorür mit einer alkoholischen Auflösung des Kaliumsulphhydrats, wo das Chlorid als ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit übergeht (Kolbe).

Das Kohlenchlorid ist ein farbloses Liquidum. Faraday giebt das specifische Gewicht desselben zu 1,55 an und den Siedepunkt zwischen 71 bis 77° C. liegend; Regnault fand das specifische Gewicht bei 10° C. 1,62 und den Siedepunkt bei 122° C. Diese Verschiedenheit kann möglicherweise durch die Existenz zweier polymerer Modificationen bedingt sein. Es erstarrt noch nicht bei — 18° C. Gegen die Auflösungsmittel verhält es sich wie die anderen Chlorkohlenstoffe. Wasser nimmt es nicht auf, Alkohol, Aether und Oele lösen es reichlich. In der Spiritusflamme lässt es sich entzünden und brennt mit Ausgabe von Chlorwasserstoffsäuredämpfen; aus der Flamme genommen erlischt es. Durch erhitztes Kalium wird es zerlegt; es entsteht Chlorkalium und Kohle scheidet sich aus. Die Alkalien und alkalischen Erden wirken in der Glühhitze darauf wie auf die anderen Chloride des Kohlenstoffs. Wird es, mit Chlor gesättigt, in einer Atmosphäre von Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, so verwandelt es sich schnell in starres Superchlorür.

Regnault hat das specifische Gewicht des Dampfes 5,82 gefunden, wonach 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Chlorgas zu 1 Vol. Kohlenchloriddampf condensirt sind. Das hiernach berechnete specifische Gewicht ist 5,729 (0,829 + 2,45 + 2,45), und das Aequivalentvolum enthält 1 Vol., wenn die Formel die oben angegebe C Cl ist.

Der Name Kohlenchlorid zeigt an, dass es die dem Kohlenoxyd entsprechende Verbindung ist; der Name Einfach Chlorkohlenstoff sagt, dass es auf 1 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Chlor enthält. Nimmt man die Formel: $C_4 Cl_4$, so giebt man ihm wohl den Namen $^4/_4$ Chlorkohlenstoff, und dann enthält das Aequivalentvolumen 4 Volumina.

In der That scheint das Kohlenchlorid der dem schweren Kohlenwasserstoffe, dem ölbildenden Gase: $C_4 H_4$ zugehörende Chlorkohlenstoff zu sein. Wenn man nämlich das Oel des ölbildenden Gases: $C_4 H_4 Cl_2$ in einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat auflöst, so wird es augenblicklich zersetzt, indem eine Ausscheidung von Chlorkalium erfolgt, und eine höchst flüchtige neue Verbindung in Lösung bleibt. Um diese zu erhalten, muss man die Flüssigkeit im Wasserbade gelinde erwärmen und die entweichenden Dämpfe durch einen Kugelapparat treten lassen, welcher mit einer Mischung aus Eis und Chlorcalcium umgeben ist. In diesem verdichtet sich eine höchst flüchtige Flüssigkeit, von schwach knoblauchartigem Geruche, welche schon unterhalb 0° C. siedet und deren Zusammensetzung der Formel: $C_4 H_3 Cl$ entspricht. Die Verbindung ist, nach dieser Formel: $C_4 H_4$, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist, und das Oel des ölbildenden Gases erscheint als die Verbindung der-

selben mit Chlorwasserstoff: C_4H_3Cl, HCl. Bei der Einwirkung — Chlor werden nach und nach auch die übrigen 3 Aeq. Wasserstoff du Chlor vertreten, es resultiren $C_4H_2Cl_3$ und C_4HCl_2 und schliesslich e steht C_4Cl_4, das ist unser Kohlenstoffchlorid.

Kohlenstoffchlorür. Kohlenstoffsubchlorid. Halb Chlorkoh stoff. — Formel: C_2Cl. — In 100: Kohlenstoff 25,3, Chlor 74,7.

Julin erhielt diesen Chlorkohlenstoff zufällig bei der Bereitung Scheidewasser aus Salpeter und Fahluner Eisenvitriol, in Gestalt fe artiger Krystalle in dem Vorstosse und Faraday und Phillips er telten die Zusammensetzung. Regnault gelang es später, dens auf die Weise zu erhalten, dass er den vorigen Chlorkohlenstoff. Chlorid, in Dampfform mehreremals durch eine hellrothglühende, Glasstücken gefüllte Glasröhre oder Porzellanröhre gehen liess. Er dichtet sich dabei an der kälteren Stelle der Röhre in sehr feinen seide artigen Krystallen und kann durch Auflösen in Aether, Verdampfen Sublimiren rein erhalten werden.

Das reine Chlorür stellt feine farblose Nadeln dar, welche in W ser langsam zu Boden sinken. Es riecht eigenthümlich, dem Wall ähnlich, und ist ohne Geschmack. Bei 120° fängt es an, zu sublim ohne dass es vorher schmilzt. Uebrigens verhält es sich im Allgem nen wie die übrigen Chlorkohlenstoffe. Das specifische Gewicht sein Dampfes ist nicht bestimmt worden. Die gegebene Formel ist einfachste, welche sich aus der procentischen Zusammensetzung ablei und nach derselben hat er den Namen Kohlenstoffchlorür oder Ha Chlorkohlenstoff erhalten. Die Chemiker, welche die 4 Aeq. Kohlens des Alkohols, Aethers oder Aetheringases darin annehmen, geben ih die Formel C_4Cl_2 und den Namen $^2/_4$ Chlorkohlenstoff.

Wie aus dem ölbildenden Gase, bei der Einwirkung von Ch zuerst die Verbindung $C_4H_4Cl_2$ und aus dieser dann, durch fortg setzte Einwirkung von Chlor eine Reihe chlorreicherer Producte u schliesslich der Chlorkohlenstoff: C_4Cl_6 entsteht, so entsteht, nach Ca hours, bei der Einwirkung von Chlor auf den Kohlenwasserstoff: C_6H_6 welcher den Namen Propylen erhalten hat, zuerst die, dem Oele de ölbildenden Gases homologe Verbindung: $C_6H_6Cl_2$. Aus dieser könne dann chlorreichere, den aus dem Oele des ölbildenden Gases homolog Producte erhalten werden und schliesslich kommt man zu dem Chl kohlenstoffe: C_6Cl_8. Durch Einwirkung von Kali auf die Verbindung $C_6H_6Cl_2$ gelangte Cahours zu den Verbindungen: C_6H_5Cl, C_6H_4Cl u. s. w. und schliesslich zu dem Chlorkohlenstoffe: C_6Cl_6. Ob diese letztere identisch mit C_4Cl_4, ist aus der Abhandlung nicht zu ersehen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 76, S. 282).

Verbindungen von Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff.

Die Verbindung: COCl. — Lässt man zu Kohlenoxydgas das gleiche Volumen trocknes Chlorgas treten, so bleiben die Gase im Dunkeln nur gemengt; setzt man aber das Gemenge den Sonnenstrahlen aus, so verbinden sie sich rasch, indess ohne Explosion, indem die grünlichgelbe Farbe des Chlors verschwindet und das Volumen auf die Hälfte reducirt wird. Auch im zerstreuten Lichte erfolgt die Vereinigung, aber langsam.

Der Versuch wird nach Regnault am besten auf folgende Weise ausgeführt. Man macht einen Ballon völlig luftleer, lässt hierauf trocknes Kohlenoxydgas in denselben treten, bis der Druck genau dem halben Atmosphärendrucke entspricht, bis also das Quecksilber in einer mit dem Ballon in Verbindung gesetzten Röhre 14 Zoll hoch steht, und führt dann Chlorgas zu, bis der Druck im Innern des Ballons genau dem Drucke der Atmosphäre entspricht, also das Quecksilber in der Röhre völlig bis zum Niveau des Quecksilbers in dem zur Absperrung dienenden Gefässe herabgesunken ist. Man hat dann gleiche Volumina der Gase in dem Ballon. Nachdem die chemische Vereinigung durch das Sonnenlicht herbeigeführt worden ist, beträgt der Druck im Ballon wiederum nur eine halbe Atmosphäre, steigt also das Quecksilber in der Barometerröhre wiederum auf 14 Zoll, ein Beweis, dass eine Verdichtung bis zur Hälfte des Volumens stattgefunden hat.

Die entstandene gasförmige Verbindung enthält daher in 1 Vol.: 1 Vol. Kohlenoxydgas und 1 Vol. Chlorgas und ihr specifisches Gewicht berechnet sich hiernach zu 3,417, nämlich:

1 Vol. Kohlenoxydgas	0,967
1 Vol. Chlorgas	2,450
1 Vol. des Gases . . .	3,417

Das Gas ist farblos, riecht stechend sauer, wird von Alkohol absorbirt, indem eine ätherartige Verbindung entsteht, zerlegt sich mit Wasser in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure und giebt mit Basen Kohlensäure-Salze und Chlormetalle. Gepulverte Metalle entziehen ihm das Chlor und es bleibt Kohlenoxydgas.

J. Davy, der Entdecker dieser gasförmigen Verbindung, nannte sie, wegen ihrer Entstehung durch den Einfluss von Licht: Phosgengas (von φῶς, Licht, und γεννάω, ich erzeuge). Die empirische Formel für dieselbe ist die oben angeführte: COCl, das heisst sie enthält Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor zu gleichen Aequivalenten. Sie kann als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor betrachtet werden, als (CO)Cl und erhält dann den Namen Chlorkohlenoxyd. Sie lässt sich auch für Kohlensäure nehmen, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist, für Chlorkohlensäure: COCl. Ihr Verhalten

gegen Wasser und Basen rechtfertigt, nach Berzelius, die Ansicht, dass sie eine Verbindung von Kohlensäure und Kohlensuperchlorid ist, der Formel: CCl_2, CO_2 entsprechend, zu welcher man durch Verdoppelung der oben gegebenen Formel gelangt. Sie wird dann kohlensaures Kohlensuperchlorid oder Kohlenstoffacichlorid genannt (vergleiche Seite 433).

Nach Regnault entsteht die Verbindung auch, wenn man Kohlenoxydgas durch eine Lösung von Antimonsuperchlorid: $SbCl_5$ leitet. Das Superchlorid wird in Superchlorür $SbCl_3$ verwandelt und Chlorkohlenoxydgas tritt auf.

Regnault hat auch eine Verbindung dargestellt, welche die Elemente von 1 Aeq. Kohlensäure und 3 Aeq. Kohlensuperchlorid enthält, sie ist Kohlenstoffacitrichlorid.

1 Vol. Chlorkohlenoxydgas (COCl) verdichtet sich mit 4 Vol. Ammoniakgas ($2 H_3N$) zu einem weissen, krystallinischen, sublimirbaren Körper, welcher die empirischen Namen: Chlorkohlenoxyd-Ammoniak oder Phosgen-Ammoniak führt. Da diese Verbindung bei der Behandlung mit Wasser nicht sogleich kohlensaures Ammoniak liefert, so kann dieselbe, nach Regnault, nicht Chlorkohlenoxyd enthalten. Regnault nimmt sie für ein Gemenge von Salmiak und Carbamid: CO, H_2N oder C^{O}_{Ad}, das ist kohlensaures Ammoniak *minus* 1 Aeq. Wasser, welches sich bei längerer Berührung mit Wasser in kohlensaures Ammoniumoxyd umändert.

Verbindungen von Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Chlor.

Die Verbindung: CSO_2Cl_2; schwefligsaures Kohlensuperchlorid: CCl_2, SO_2, wurde von Berzelius und Marcet im Jahre 1812 entdeckt; in neuerer Zeit hat Kolbe das Verhalten derselben durch eine sehr ausgezeichnete Arbeit vollkommen kennen gelehrt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 148).

Wenn man 1 Gewichtstheil Schwefelkohlenstoff mit ohngefähr 16 Gewichtstheilen eines Gemenges aus concentrirter Salpetersäure und concentrirter Salzsäure in einem unvollkommen verschlossenen Gefässe übergiesst, so wird derselbe erst röthlichgelb, fängt dann an eine grössere Consistenz und hellere Farbe anzunehmen und nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen hat er sich in eine weisse krystallinische Masse verwandelt, die im Aeussern dem Kampher gleicht und welche unsere Verbindung ist.

Schneller erhält man die Verbindung durch Behandlung des Schwefelkohlenstoffs mit feuchtem Chlorgas, sie entsteht deshalb stets in grösserer oder geringerer Menge, wenn man, wie es für die Darstellung des Kohlenstoffsuperchlorids nach Kolbe geschieht, Schwefelkohlenstoffdampf und Chlorgas durch eine glühende Röhre leitet, und das Gas nicht vollkommen trocken ist (Seite 761).

Nach Kolbe lässt sich die Verbindung in reichlicher Menge auf folgende Weise darstellen. Man füllt eine geräumige, etwa 6 Litre (12 Pfd.) fassende Glasflasche, welche mit eingeriebenem Glasstöpsel versehen ist, bis zur Hälfte mit einer Chlormischung aus Braunstein und Salzsäure, giesst etwa 50 Grammen Schwefelkohlenstoff hinzu und verschliesst die Flasche rasch. Man überlässt dann das Gemenge an einem kühlen Orte einige Tage sich selbst, und setzt es später unter öfterm Umschütteln noch mehrere Tage lang einer Temperatur von 30° C. aus, im Sommer am besten im Sonnenschein, bis der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs in die Verbindung umgewandelt ist. Durch einen Zusatz von 100 bis 200 Grm. käuflicher Salpetersäure wird die Bildung derselben bedeutend befördert. Lüftet man von Zeit zu Zeit den Stöpsel, so ist ein Zerspringen der Flasche nicht zu befürchten. Der ganze Inhalt der Flasche wird alsdann in einen geräumigen Glaskolben übergefüllt und aus dem Oelbade destillirt, wobei man die flüchtigen Producte den bekannten Röhren-Kühlapparat, mit sehr weiter am untern Ende nicht umgebogener Glasröhre, passiren lässt. Zuerst geht unzersetzter Schwefelkohlenstoff über, gemengt mit einer übelriechenden gelblichen Flüssigkeit; darauf destillirt die Verbindung und wird in der Kühlröhre condensirt, aus der sie nach beendeter Destillation von den Wänden leicht abgelöst werden kann. 50 Grm. Schwefelkohlenstoff liefern mehr als das Doppelte der Verbindung. Chlorgas entweicht bei der Destillation nicht.

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid besitzt im Aeussern, wie schon erwähnt, grosse Aehnlichkeit mit Kampher. Es fängt bei 125° C. an zu schmelzen, siedet bei 170° C. und kann sowohl für sich als mit Wasser destillirt werden. Es sublimirt in verschlossenen Gefässen, wie Kampher, und giebt kleine, farblose, durchsichtige, demantglänzende, rhombische und sechsseitige Tafeln. Im feuchten Zustande sind die Krystalle weiss undurchsichtig und bilden, gleich den Eisblumen gefrorener Fensterscheiben, blumenartige Verzweigungen, welche keine bestimmte Krystallform mehr erkennen lassen. Der Geruch ist eigenthümlich und höchst charakteristisch. Es reizt die Augen zu Thränen und erregt in grosser Menge eingeathmet ein unerträgliches Kratzen im Schlunde.

In Wasser und Säuren ist das schwefligsaure Kohlensuperchlorid unlöslich, aber Wasser zerlegt es allmälig unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure, deshalb röthet es auch im feuchten Zustande das Lackmuspapier. Alkohol, Aether, fette und flüchtige Oele so wie Schwefelkohlenstoff lösen es auf; aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser unverändert abgeschieden. Die frisch bereitete geistige Lösung wird durch Silbersolution sogleich nur wenig getrübt, allmälig aber erfolgt Fällung von Chlorsilber. Es erträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; erst in dunkler Rothglühhitze, wenn es in Dampfgestalt durch eine glühende Röhre geleitet wird, zerfällt es in Kohlenstoffchlorür, Chlor und schweflige Säure

($2 CCl_2, SO_2$ geben C_2Cl und $3 Cl$ und $2 SO_2$). Mit einem grossen Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure erhitzt giebt es schweflige Säure, Chlorwasserstoffsäure und kohlensaures Kohlensuperchlorid [$2 (CCl_2, SO_2)$ und $2 (HO, SO_3)$ geben CCl_2, CO_2 und $2 SO_3$ und $2 HCl$ und $2 SO_2$].

Die Verbindung: $C_2 S_2 O_5 Cl_3$. — Durch ätzende Alkalien erleidet das schwefligsaure Kohlensuperchlorid eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung. Wird es nämlich mit Kalilauge übergossen und bei gelinder Wärme digerirt, so erhält man eine neutrale Lösung eines Salzes: $KaO, C_2 Cl_3 {}^\frown S_2 O_5$, welches Kolbe, der Entdecker, chlorkohlenunterschwefelsaures Kali genannt hat, indem die Säure desselben Unterschwefelsäure gepaart mit Kohlenstoffsuperchlorür ist. Durch Eindampfen der Lösung kann das Salz in Krystallen erhalten werden, welche nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein sind und welche 2 Aeq. Wasser enthalten. In der Mutterlauge finden sich Chlorkalium und etwas schwefelsaures Kali. Die Art und Weise der Entstehung dieses Salzes ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$2 (CCl_2, SO_2) \text{ und } 2 KaO \text{ geben: } KaO, C_2 Cl_3 {}^\frown S_2 O_5 \text{ und } KaCl.$$

Das Salz verträgt, ohne Zersetzung zu erleiden, eine Temperatur von beinahe 300° C.; stärker erhitzt zerfällt es gerade auf in schweflige Säure und kohlensaures Kohlensuperchlorid (Chlorkohlenoxyd), welche entweichen und in Chlorkalium:

$$KaO, C_2 Cl_3 {}^\frown S_2 O_5 \text{ giebt } 2 SO_2 \text{ und } CCl_2, CO_2 \text{ und } KaCl.$$

Auf gleiche Weise wie das Kalisalz lässt sich das Barytsalz durch Digeriren des schwefligsauren Kohlensuperchlorids mit Barytwasser darstellen, wobei indess eine nicht unbeträchtliche Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt stattfindet. Durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung ist das Barytsalz rein zu erhalten.

Das Barytsalz dient zur Gewinnung der Säure im freien Zustande, des Säurehydrats. Man fällt nämlich aus einer Auflösung desselben den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure, entfernt einen etwaigen Ueberschuss von Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und schafft schliesslich das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas fort. Wird die so erhaltene Säurelösung eingedampft, so schiessen kleine Prismen an, welche nach dem völligen Eintrocknen eine undurchsichtige, äusserst zerfliessliche Masse bilden. Diese ist die wasserhaltige Chlorkohlenunterschwefelsäure: $HO, C_2 Cl_3 {}^\frown S_2 O_5 + 2$ aq. Auffallend ist die Beständigkeit, welche die Unterschwefelsäure durch den Paarling erlangt hat. Die Chlorkohlenunterschwefelsäure verträgt anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Chromsäure, ohne verändert zu werden. Sie ist eine sehr starke Säure, welche selbst die Salzsäure austreibt. Die Salze, welche nicht auf angegebene Weise zu erhalten stehen, lassen sich leicht direct aus Säure und Base dartellen. (Ueber das Ver-

dadurch, dass durch Auflösen von Zink in derselben, in Folge der reducirenden Wirkung des Zinks oder Wasserstoffs, neue gepaarte Säuren entstehen, welche Chlorformyl, Chlorelayl und Methyl als Paarling enthalten (Kolbe, Annalen der Chemie und Phacmacie, 1845, 54, S. 164).

Die Verbindung: CSO_2Cl, schwefligsaures Kohlenchlorid: CCl, SO_2. — Wenn man durch eine weingeistige Auflösung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids einen Strom schwefliger Säure leitet, so tritt alsbald ein Punkt ein, wo durch Wasser keine Fällung mehr hervorgebracht wird. Die Flüssigkeit enthält dann ausser freier schwefliger Säure, welche durch Erwärmen ausgetrieben werden kann, Salzsäure, Schwefelsäure und eine neue Verbindung, nämlich schwefligsaures Kohlenchlorid: CCl, SO_2. Dieselben Producte entstehen, wenn man das schwefligsaure Kohlensuperchlorid mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser anhaltend digerirt. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$CCl_2, SO_2 \text{ und } SO_2 \text{ und } HO \text{ geben } C\,Cl, SO_2 \text{ und } SO_3 \text{ und } HCl.$$

Das schwefligsaure Kohlenchlorid hat sich so leicht veränderlich erwiesen, dass es nicht isolirt werden konnte. Die Lösung desselben ist geruchlos und geschmacklos und lässt sich nicht concentriren. Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entsteht kohlensaures Kohlensuperchlorid (Chlorkohlenoxyd); eine kleine Menge der Lösung erfüllt einen grossen Raum mit den Dämpfen dieses Zersetzungsproductes. Die wässerige Lösung wird durch Chlor gefällt, es scheidet sich nämlich regenerirtes schwefligsaures Kohlensuperchlorid als weisser copiöser Niederschlag aus.

Cyan.

Zeichen: Cy — Formel: C_2N oder $C_2{}^{v}N_2$. — Aequivalent: 26 oder 325. — In 100: Kohlenstoff 46,1, Stickstoff 53,9. — Specifisches Gewicht des Cyangases, berechnet: 1,7967 oder 1,625 — 2 Vol. Cyangas = 1 Aeq. oder Aequivalent-Atom, also Aequivalent-Volum 2. — 1 Vol. Cyangas = 1 Vol.-Atom (^{v}Cy).

2 Vol. (2 Aeq.-Vol.) Kohlenstoffdampf	1,6586	oder	1,500
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Stickstoffgas . .	1,9348	„	1,750
2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Cyangas . . .	3,5934	oder	3,250

also specifisches Gewicht: $\frac{3,5934}{2}$ oder $\frac{3,250}{2}$ d. i. 1,7967 oder 1,625.

Im Jahre 1815 erkannte Gay-Lussac bei einer vortrefflichen Un-



tersuchung über die Blausäure die Aehnlichkeit, welche diese Säure in ihrem Verhalten mit der Chlorwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure zeigt. Er bewies, dass die Blausäure, wie die Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, $^1/_2$ Vol. Wasserstoff enthält, zeigte, dass ihr Radical mit Kalium eine dem Chlorkalium und Jodkalium ganz analoge Verbindung bildet und sprach es bestimmt aus, es finde nur der Unterschied statt, dass das Radical der Blausäure zusammengesetzt sei, während Chlor und Brom einfache Radicale seien (Chemisches Wörterbuch von Klaproth und Wolff, 1. Supplementband, S. 310 u. f.). So sehen wir hier zum ersten Male die Worte „zusammengesetztes Radical" gebraucht in dem Sinne, in welchem sie noch jetzt allgemein Geltung haben, nämlich bezeichnend einen zusammengesetzten Körper, welcher fähig ist die Rolle eines einfachen Körpers zu spielen (Einleitung Seite L. und Seite 210). Es gelang auch dem berühmten Chemiker, das zusammengesetzte Radical abzuscheiden, und zwar auf dem Wege, welcher noch jetzt für die Darstellung desselben gewöhnlich befolgt wird, nämlich durch Erhitzen seiner Quecksilber-Verbindung. Er ermittelte alsdann die Zusammensetzung, die Eigenschaften und das Verhalten desselben auf eine Weise, die als Vorbild für ähnliche Arbeiten dienen kann und nannte es *Cyanogène* (von κυανεος, blau, γεννάω, ich erzeuge), weil es in dem, als Malerfarbe bekannten Berlinerblau vorkommt, von welchem auch die Blausäure ihren Namen erhalten hat. Im Deutschen ist das Wort *Cyanogène* zu Cyan abgekürzt worden.

Das Cyan gehört, besonders in Rücksicht auf sein Verhalten zu den Metallen, ganz entschieden zu den sogenannten Salzbildern (Halogenen) im engeren Sinne des Worts, das heisst zu derjenigen Gruppe der nichtmetallischen Elemente, welche von Chlor, Brom, Jod und Fluor gebildet wird. Definirt man die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale, so müsste es streng genommen in dieser abgehandelt werden, zumal auch seine Verbindungen mit Sauerstoff sehr bestimmt den Charakter organischer Verbindungen tragen. Man kann in der That behaupten, dass das Cyan den Uebergang von den sogenannten unorganischen Verbindungen zu den organischen vermittelt, dass es in mancher Hinsicht den organischen Verbindungen eben so fern steht als den unorganischen, und dass es daher zweifelhaft erscheinen kann, an welchem Orte dasselbe im Gebäude der Chemie am zweckmässigsten seine Stelle findet. Nach meinem Dafürhalten findet dasselbe am besten hier seinen Platz und reiht man demselben, um Zersplitterung zu vermeiden, auch seine Verbindungen und die analogen Körper hier am besten an.

Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich auf keine Weise direct zu freiem Cyan vereinigen, wahrscheinlich weil die Temperatur bei welcher die Vereinigung möglich sein würde, jenseits der Temperatur liegt, welche das Cyan, ohne Zersetzung zu erleiden, ertragen kann, und eben

eine bei der stattfindenden Temperatur beständige Verbindung eingehen kann. In den meisten Fällen der Entstehung ist dieser Körper ein Alkalimetall, das von einem Alkali oder einem kohlensauren Alkali geliefert wird, selten ist es der Wasserstoff; es resultiren daher meistens zunächst Cyankalium, Cyannatrium oder Cyanammonium, seltener Cyanwasserstoff.

In dem Folgenden sollen die interessantesten und wichtigsten Entstehungsweisen des Cyans besprochen werden.

Leitet man Ammoniakgas über glühende Kohlen, die sich in einer Porzellanröhre befinden, so erhält man als Producte der Einwirkung: Cyanammonium (cyanwasserstoffsaures Ammoniak) und Wasserstoff. Aus 1 Aeq. Ammoniak treten 2 Aeq. Wasserstoff aus und werden durch 2 Aeq. Kohlenstoff ersetzt, und die so entstandene Cyanwasserstoffsäure giebt mit dem überschüssigen Ammoniak: Cyanammonium (Langlois):

$$2\,H_3N, \text{ und } 2\,C \text{ geben: } H_4N\,C_2N \text{ und } 2\,H.$$

Nach Kuhlmann erfolgt die Bildung von Cyanammonium auf diese Weise nicht unter Freiwerden von Wasserstoffgas, sondern unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffgas: CH_2 und er erklärt deshalb den Process durch folgende Gleichung:

$$2\,H_3N \text{ und } 3\,C \text{ geben: } H_4N\,C_2N \text{ und } CH_2.$$

Möglich ist, dass verschiedene Höhe der Temperatur die Verschiedenheit bedingt.

Schon früher war die Bildung von Cyan unter diesen Umständen von verschiedenen Chemikern beobachtet worden, aber alle nahmen das auftretende Product für Blausäure (Cyanwasserstoffsäure), und von mehreren wurde der Process dahin abgeändert, dass sie ein Gemenge von Kohle, Salmiak und Kalk, oder anstatt des letztern, Bleioxyd erhitzten.

Setzt man anstatt der reinen Kohle ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali bei starker Glühhitze der Einwirkung von Ammoniakgas aus, so resultirt Cyankalium, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäuregas, und schon Scheele giebt an, dass beim Erhitzen von Salmiak mit Kohle und Alkali Cyankalium gebildet werde.

Kuhlmann fand, dass ein Gemenge von Ammoniakgas und Kohlenoxydgas, wenn es über erhitzten Platinschwamm geleitet wird, Wasser und blausaures Ammoniak das ist Cyanammonium liefert: ($2\,CO$ und $2\,H_3N$ geben $H_4N\,C_2N$ und $2\,HO$), und dass dieselben Producte erhalten werden, wenn man auf gleiche Weise ein Gemenge der gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Kohlenwasserstoff oder Alkoholdampf der Wirkung des fein zertheilten Platinschwammes aussetzt. Die Bildung des Cyans im letzten Falle gründet sich auf den Umstand, dass die gas-



förmigen Oxyde des Stickstoffs, unter den in Rede stehenden Verhältnissen, mit Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen Ammoniakgas liefern (Seite 218.)

Wird stickstoffhaltige Kohle (Thierkohle) mit kohlensaurem Kali geglüht, so wird aller Stickstoff derselben zur Bildung von Cyan verwandt und es entsteht Cyankalium (S. 656). Man muss annehmen, dass der freie Kohlenstoff das Kali und die Kohlensäure zu Kalium und Kohlenoxyd reducirt und dass das Kalium durch seine Wirkung auf die Stickstoffkohle Cyankalium bildet. Nimmt man, anstatt der stickstoffhaltigen Kohle, die unverkohlten, aber vollkommen getrockneten organischen stickstoffhaltigen Körper, z. B. getrocknetes Blut, Horn, so entsteht ebenfalls Cyankalium und zwar theils auf die eben erörterte Weise, theils aber auch durch Einwirkung des bei der Zersetzung derselben freiwerdenden Ammoniaks auf die Kohle (siehe oben). Die Bildung auf letztere Weise wird beim Beginn des Processes, auf erstere Weise im weitern Verlaufe des Processes stattfinden. Die wichtige, fabrikmässig bereitete Cyanverbindung, welche unter dem Namen Blutlaugensalz oder blausaures Kali in den Handel kommt und welche den Ausgangspunkt für die Darstellung aller anderen Cyanverbindungen bildet, wird gewöhnlich durch diesen Process dargestellt.

In allen den eben besprochenen Fällen der Entstehung des Cyans wird der Stickstoff einer Stickstoff-Verbindung — des Ammoniaks oder der Stickstoffkohle — zur Bildung des Cyans verwandt. Es war längere Zeit hindurch zweifelhaft, ob auch der freie Stickstoff, das Stickstoffgas, z. B. das Stickstoffgas der atmosphärischen Luft, im Stande sei, Cyanverbindungen zu liefern, das heisst, ob z. B. kohlensaures Kali, gemengt mit stickstofffreier Kohle, beim Glühen in Stickstoffgas sich in Cyankalium verwandeln könnne. Versuche von Desfosses und Fownes sprachen für die Bildung von Cyan unter diesen Umständen. Desfosses behauptete gefunden zu haben, dass Stickstoffgas, wenn es in sehr hoher Temperatur mit Holzkohle, bei Gegenwart eines feuerbeständigen Alkalis, zusammentrifft, in grosser Menge aufgenommen werde unter Bildung von Cyan-Alkalimetall, und Fownes gab an, dass ein Gemenge von kohlensaurem Kali und reiner Zuckerkohle, welches in einer Porzellanröhre in einem Strome Stickstoffgas geglüht wird, eine cyanhaltige Masse liefere (Journal für praktische Chemie, Bd. 26, Seite 412). Aber andere chemische Autoritäten konnten auf diese Weise kein Cyan, oder doch nur zweifelhafte Spuren davon erhalten (Journal für praktische Chemie, Bd. 26, S. 413).

Jetzt ist diese Entstehungsweise des Cyans zur völligen Gewissheit geworden. Bunsen und Playfair (Journal für praktische Chemie, Bd. 42, S. 397) und dann Rieken (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 79, S. 77) haben bewiesen, dass kohlensaures Kali, innig mit Kohle gemengt und erhitzt in einem Strome von Stickstoffgas, bei einer Temperatur, bei der das Kalium reducirt wird, vollständig in Cyankalium ver-

den jetzt schon auf diesem Wege fabrikmässig für die Darstellung des oben erwähnten Blutlaugensalzes gewonnen, und es wird dadurch dem Ackerbau die grosse Menge der stickstoffhaltigen organischen Substanzen erhalten, welche früher zur Fabrikation dieses Salzes verwandt wurde (Comptes rendus, 1848, Bd. 26, Seite 203; enthält auch Historisches. Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 95, Seite 293; Bd. 104, S. 446; Bd. 107, S. 238).

Die Entstehung des Cyans auf angegebene Weise (aus dem Stickstoffgase) lässt nunmehr das Auftreten von Cyankalium in den Hohöfen (Oefen zum Ausschmelzen des Eisens aus den Eisenerzen) nicht mehr auffallend erscheinen. In mehren Hohöfen, sowohl mit Steinkohlen als auch mit Holzkohlen gespeisten, ist nämlich die Bildung grosser Massen von Cyankalium beobachtet worden (Clark, Journal für praktische Chemie, Bd. 11, Seite 124; Zinken und Bromeis, ebendaselbst, Bd. 25, S. 246; Redtenbacher, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 47, S. 150). Man pflegte gewöhnlich den Stickstoffgehalt der Steinkohlen und Holzkohlen oder den Ammoniakgehalt der Eisenerze als Ursache dieser Cyanbildung anzunehmen, aber schon Redtenbacher (a. a. O.) sprach vermuthungsweise aus, dass der Stickstoff der Gebläseluft dieselbe veranlassen könne und Bunsen und Playfair bewiesen, dass die Verhältnisse bei der Bildung des Cyankaliums in den Hohöfen der Art sind, dass das Ammoniak dabei nicht thätig sein kann (Journal für praktische Chemie, Bd. 42, S. 396).

Noch ist eine in wissenschaftlicher Hinsicht bemerkenswerthe Entstehung von Cyan zu erwähnen, nämlich die Entstehung aus ameisensaurem Ammoniumoxyd. Das ameisensaure Ammoniumoxyd: H_4NO, C_2HO_3 enthält genau die Elemente von Cyanwasserstoffsäure und Wasser. Wird dasselbe in einer Retorte bis zu 200° C. erhitzt, so findet in der That die Umsetzung seiner Elemente in diese beiden Körper statt und es destillirt wasserhaltige Blausäure über (HC_2N und $4HO$). Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das Cyan hierbei nicht an Kalium oder Ammonium, sondern an Wasserstoff gebunden auftritt.

Das Cyan lässt sich aus seiner Verbindung mit Quecksilber, aus dem Quecksilbercyanid in freiem Zustande abscheiden. Wie das rothe Quecksilberoxyd in erhöhter Temperatur in metallisches Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt, so zerfällt das Quecksilbercyanid beim Erhitzen, wenigstens seinem grössten Theile nach, in Quecksilber und Cyangas. Man bringt das gepulverte Cyanid in eine kleine Retorte, in derem Halse ein Gasleitungsrohr befestigt ist und erhitzt allmälig und mässig stark mittelst der Berzelius'schen Spirituslampe. In der Wölbung der Retorte

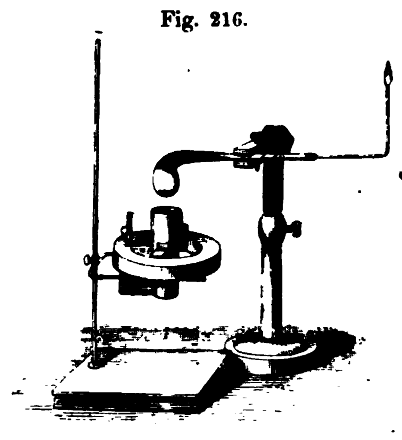


setzt sich, neben etwas unzersetztem Cyanid, das metallische Quecksilber ab, das Cyangas entweicht und ist über Quecksilber aufzufangen, da es vom Wasser absorbirt wird. Auf dem Boden der Retorte bleibt ein schwarzer Rückstand, von welchem weiter unten die Rede sein wird Das anzuwendende Quecksilbercyanid muss vollkommen ausgetrocknet sein, weil das Vorkommen von Feuchtigkeit Veranlassung giebt zur Bildung von Cyanwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure und es darf nichts von der Verbindung des Cyanids mit dem Oxyde (basisches Cyanid) enthalten, weil sich sonst dem Cyangas Kohlensäuregas und Stickstoffgas beimengt. Man erhält das Cyanid leicht in ausgezeichneten Krystallen durch Auflösen von rothem Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure und Abdampfen.

Kemp hat empfohlen, zur Darstellung des Cyans anstatt des Quecksilbercyanids ein inniges Gemenge aus 2 Thln. vollkommen ausgetrocknetem Blutlaugensalz und 3 Thln. Quecksilberchlorid in einer Retorte zu erhitzen. Dies Gemenge enthält ebenfalls Quecksilbercyanid, da sich das Cyankalium des Blutlaugensalzes und das Quecksilberchlorid zu Chlorkalium und Quecksilbercyanid umsetzen. Berzelius macht darauf aufmerksam, dass das Eisencyanür des Blutlaugensalzes beim Erhitzen mit Hinterlassung von Kohleneisen, also unter Entwickelung von Stickstoffgas, zerlegt werde, dass also dem Cyangase dies Gas beigemengt sein müsse und er räth deshalb an, für das Blutlaugensalz reines Cyankalium zu nehmen.

Das Cyangas ist farblos; es besitzt einen eigenthümlichen stechenden Geruch und wirkt höchst reizend auf Nase und Augen. Das specifische Gewicht ist von Gay-Lussac zu 1,80 gefunden worden, völlig übereinstimmend mit der Berechnung (siehe oben). In Gefässen, deren Substanz nicht chemisch darauf wirkt, so in Porzellan- oder Glasgefässen, kann das Cyangas eine sehr hohe Temperatur ertragen, ohne zersetzt zu werden. Es ist brennbar und verbrennt mit charakteristischer purpurfarbener Flamme zu Kohlensäure unter Abscheidung des Stickstoffgases. Um diese Flamme zu zeigen erhitzt man Cyanquecksilber in einer kleinen Retorte, in deren Hals ein Gasleitungsrohr befestigt ist, wie es Fig. 216 zeigt.

Fig. 216.



Wasser nimmt ohngefähr $4^1/_2$ Volumina Cyangas auf, Weingeist 23 Vol., Aether 5 Vol.; diese Auflösungen erleiden aber allmälig Zersetzung, sie färben sich gelb und braun und man findet dann in

denselben, unter anderen, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, Harnstoff (siehe Paracyan). Eine kleine Menge einer starken Mineralsäure verhindert diese Zersetzung.

Durch einen Druck von 4 Atmosphären wird das Cyangas bei gewöhnlicher Temperatur (17° C.) zu einer dünnen farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche auf Wasser schwimmt und das specifische Gewicht 0,866 hat. Die Tension derselben beträgt bei 7° C. 3 Atmosphären, bei 0° 2,4 Atmosphären, bei — 12° C. 1,5 Atmosphären. Die Verdichtung lässt sich mittelst einer Druckpumpe oder durch Erhitzen von Cyanquecksilber in einer gebogenen zugeschmolzenen Glasröhre bewerkstelligen (Seite 200). Bei einer Temperatur von — 34,4° C. erstarrt das flüssige Cyan zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse, deren Dampfdruck nicht eine Atmosphäre beträgt (Bunsen, Faraday, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 158).

Lässt man anhaltend elektrische Funken durch Cyangas gehen, so wird es zersetzt, es scheidet sich Kohle aus und ein dem Volumen des angewandten Gases gleiches Volumen Stickstoffgas bleibt zurück. Ueber glühendes Eisen geleitet erleidet es eine ähnliche Zersetzung; es lagert sich Kohle auf das Eisen ab und Stickstoffgas wird frei.

Mit Sauerstoffgas gemengt explodirt das Gas durch den elektrischen Funken äusserst heftig; der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlensäure; Stickstoff wird frei. Auch heisser Platinschwamm vermag die Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff herbeizuführen (Wöhler). Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet giebt es ebenfalls ein Gemenge von Kohlensäuregas und Stickstoffgas.

Bei allen diesen Verbrennungen des Cyangases treten Kohlensäuregas und Stickstoffgas in dem Volumenverhältnisse von 2 : 1 auf; da nun das Kohlensäuregas die Hälfte seines Volumens Kohlenstoff enthält, so besteht das Cyangas aus 1 Vol. Kohlenstoffdampf und 1 Vol. Stickstoffgas. Das specifische Gewicht des Gases, so wie die Zersetzung durch den elektrischen Funken zeigen, dass diese 2 Vol. der Bestandtheile zu 1 Vol. Cyangas verdichtet sind, was eine Ausnahme von der Regel ist.

Schon oben ist gesagt worden, dass das Cyan seinem chemischen Charakter nach zu den Salzbildern gehöre. Es verbindet sich indess, der Schwäche seines Vereinigungsstrebens wegen, nur mit wenigen Metallen direct zu Cyanüren, nämlich nur mit Kalium und Natrium. Mit Wasserstoff bildet es die Cyanwasserstoffsäure, mit Sauerstoff die Cyansäure, aber keine von diesen beiden Verbindungen kann direct erhalten werden.

Gegen die Auflösungen der starken Basen, namentlich der Alkalien, verhält sich das Cyangas wie Chlor; es wird davon in grosser Menge aufgenommen und es entsteht Cyanmetall und Cyansäure-Salz. Ein Antheil des Cyans erleidet indess dabei Zersetzung, indem sich die Auflösungen braun färben. Leitet man das Gas über glühendes kohlensaures

Kali, so entsteht, unter Entweichen der Kohlensäure, ein geschmolzenes Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali (Wöhler).

Mit Ammoniakgas giebt das Cyangas einen weissen Nebel, der bald verschwindet, indem sich auf die Wände des Gefässes eine braune Substanz ablagert. Von Ammoniakflüssigkeit wird es sehr begierig aufgenommen, aber auch hier bildet sich sehr bald diese braune Substanz und die Flüssigkeit enthält dann Cyanammonium, oxalsaures und kohlensaures Ammoniak und Harnstoff. Mit Schwefelwasserstoffgas liefert es, je nach den Umständen, zwei verschiedene krystallisirte Körper, einen gelben und einen rothen (Wöhler).

Die quantitative Zusammensetzung des Cyans kann, wie schon oben angedeutet, durch Verpuffen des Cyangases mit Sauerstoffgas im Eudiometer oder durch Verbrennung desselben mittelst Kupferoxyd ermittelt werden. Mengt man Cyangas im Eudiometer mit Sauerstoffgas und lässt man den elektrischen Funken durch das Gemenge schlagen, so erfolgt die Verbrennung des Kohlenstoffs immer unvollständig. Die Verbrennung ist aber vollständig, wenn man dem Gemenge etwas Knallgas zufügt (Seite 122), das man leicht durch Zersetzung von Wasser mittelst einer Bunsen'schen Batterie erhält (Seite 84). Die Menge des Knallgases braucht nicht gemessen zu werden, da dasselbe nach der Verpuffung flüssiges Wasser giebt. Nach der Verpuffung bestimmt man die Menge der entstandenen Kohlensäure, indem man dieselbe durch Kalilauge absorbiren lässt; die Hälfte des Volumens des Kohlensäuregases ist Kohlenstoffdampf. Der Rückstand besteht aus Stickstoffgas und dem überschüssig zugesetzten Sauerstoffgase. Um die Menge des letztern zu bestimmen, lässt man Wasserstoffgas zu dem Gemenge treten und nach dem Messen den elektrischen Funken hindurchschlagen; $^1/_3$ des verschwundenen Volumens ist Sauerstoffgas; dies abgezogen von dem Volumen des Gemenges ergiebt die Menge des Stickstoffgases. Man erfährt auf diese Weise, dass 100 Vol. Cyangas einschliessen: 100 Vol. Kohlenstoffdampf und 100 Vol. Stickstoffgas, woraus sich das Gewichtsverhältniss berechnen lässt. Das Verfahren giebt indess keine sehr genaue Resultate, weil bei der Verpuffung des Cyans mit Sauerstoffgas und Knallgas fast stets etwas Salpetersäure aus dem Stickstoffgase gebildet wird, um so mehr, je mehr man Knallgas zusetzt.

Die Verbrennung des Cyangases durch Kupferoxyd giebt genaue Resultate. Man füllt dazu eine an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre zur Hälfte mit Kupferoxyd, zur Hälfte mit metallischem Kupfer (Drehspähne), verbindet mit der Seite wo das Kupferoxyd liegt, eine kleine Retorte mit trocknem Cyanquecksilber, zur Entwickelung des Cyangases, und befestigt in der andern Oeffnung mittelst eines durchbohrten Korkes ein Gasleitungsrohr, um die auftretenden gasförmigen Zersetzungsproducte in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke leiten zu können *).

*) Wird in dem, Fig. 92, Seite 192, abgebildeten Apparate die Uförmige

lenstoff zu Kohlensäure, der Stickstoff wird frei. Ein Theil des letzteren verwandelt sich indess leicht in Stickstoffoxyd; um dies zu zersetzen, und ein reines Gemenge von Kohlensäuregas und Stickstoffgas zu erhalten, befindet sich eben metallisches Kupfer im vordern Theil der Röhre, an welches das Stickstoffoxyd seinen Sauerstoff abgiebt. Das Anfangs auftretende Gas lässt man entweichen, weil es natürlich mit der Luft des Apparats gemischt ist, erst wenn man annehmen kann, dass diese völlig ausgetrieben, fängt man das Gas auf. Bringt man in das erhaltene Gas etwas Kalilauge, so werden $^2/_3$ des Volumens absorbirt, ein Beweis, dass das Gas auf 2 Vol. Kohlensäuregas 1 Vol. Stickstoffgas enthält. 2 Vol. Kohlensäure sind aber gleich 1 Vol. Kohlenstoffdampf und das Cyangas enthält daher auf 1 Vol. Kohlenstoffdampf (0,8293) 1 Vol. Stickstoffgas (0,9674).

Das Aequivalent des Cyans lässt sich sehr genau aus der Zusammensetzung des Cyansilbers berechnen, und diese ist sehr leicht zu ermitteln, da sich das Cyansilber beim Erhitzen in einen Strome Chlorgas in Chlorsilber verwandelt. Wir haben vollkommen Recht anzunehmen, dass im Cyansilber auf 1 Aeq. Silber 1 Aeq. Cyan enthalten ist.

Paracyan.

Das Paracyan ist ein brauner oder schwarzbrauner Körper, welcher gleiche procentische Zusammensetzung hat mit dem Cyan und wahrscheinlich eine isomere Modification des Cyans darstellt. Die neueste Untersuchung über dasselbe ist von Delbrück (Journal für praktische Chemie. Bd. 41, S. 164).

Wenn Cyanquecksilber, behufs der Bereitung von Cyangas, in einer Retorte erhitzt wird, so hinterbleibt, wie oben Seite 780 angeführt worden, ein kohleähnlicher Rückstand. Johnston erkannte zuerst, dass dieser Rückstand gleiche Zusammensetzung mit dem Cyan habe und nannte ihn deshalb Paracyan (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 22, S. 280). Um ein reines Product zu erhalten ist es erforderlich, dass das Cyanquecksilber vollkommen trocken angewandt werde; vorhandene Feuchtigkeit veranlasst, dass ein Theil des Stickstoffs des Paracyans in der Form von Ammoniak weggeht, und dass daher ein mit Kohle gemengtes Paracyan zurückbleibt (Delbrück).

Cyansilber schmilzt bei gelindem Erhitzen ohne Zersetzung zu erleiden; steigert man dann die Temperatur, so entweicht Cyangas und

Röhre durch die kleine Retorte mit Cyanquecksilber ersetzt, so hat man unseren Apparat.



plötzlich durchzieht eine Feuererscheinung die Masse unter sehr stürmischer Gasentwickelung, wonach ein weissgrauer metallglänzender Rückstand bleibt, 90 Procent vom Gewichte des Cyansilbers betragend. Man glaubte, dass das hierbei entweichende Gas Stickstoffgas, der Rückstand Kohlensilber sei, und dass das Verglimmen von der chemischen Vereinigung des Silbers mit der Kohle herrühre. Thaulow erkannte, dass dieser Rückstand Paracyan enthält, dass nämlich das Cyansilber beim Erhitzen genau die Hälfte des Cyans als Cyangas entlässt*) (1 Grm. Cyansilber 48 bis 50 CC. Gas), während die andere Hälfte des Cyans zu Paracyan wird, welches mit dem Silber zurückbleibt, und er fand, dass sich dieser Rückstand sehr gut zur Darstellung des reinen Paracyans eigne (Journal für praktische Chemie, Bd. 31, S. 226). Wird der Rückstand, welcher 90 Procent Silber enthält, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so nimmt diese Silber auf, aber es bleibt keineswegs reines Paracyan, sondern eine silberhaltige Verbindung, in welcher Liebig 43,4 Proc. Silber, Rammelsberg 40,2 Proc. Silber fanden (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 357, Pogg. Annalen, Bd. 73, S. 84). Um das Silber vollständig zu entfernen, muss man diese Verbindung. nach dem Aussüssen und Trocknen, mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen, welche sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auflöst, und diese Lösung muss man dann in Wasser tröpfeln, wobei sich das Paracyan ausscheidet, während das Silber gelöst bleibt. Rammelsberg konnte indess auf diese Weise kein silberfreies Product gewinnen, das Product enthielt noch 35,4 Proc. Silber (Pogg. Annalen, Bd. 73, S. 85) und Thaulow selbst giebt an, dass die Trennung des Silbers besser gelinge wenn man das silberhaltige Paracyan, vor der Behandlung mit Salpetersäure, mit Quecksilber amalgamire.

Das aus dem Rückstande vom Erhitzen des Cyansilbers, auf angegebene Weise bereitete Paracyan ist ein braunes Pulver; aus Cyanquecksilber dargestellt ist es dunkler, giebt aber zerrieben ebenfalls ein braunes Pulver. Wie seine Entstehung zeigt, erträgt es ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden, in starker Glühhitze verwandelt es sich, auch wenn es sich in sauerstoffgasfreien Gasen, z. B. in einem Strome Kohlensäuregas oder Stickstoffgas befindet, in Cyan, und es bleibt kein Rückstand, wenn es frei war von Kohle. Deshalb ist die Ausbeute an Paracyan gering, wenn man beim Erhitzen des Cyanquecksilbers zuletzt die Temperatur zu sehr steigert. Auch in dem silberhaltigen Rückstande vom Erhitzen des Cyansilbers wird es in hoher Temperatur zerlegt, es entweicht Cyangas, gemengt mit Stickstoffgas, indem ein Theil des Cyans

*) Thaulow hielt das entweichende Gas für verschieden von dem Cyangase und nannte es Carbozotgas. Ich sprach schon in der vorigen Auflage Zweifel gegen die Eigenthümlichkeit des Gases aus und Rammelsberg und Liebig haben nachgewiesen, dass es nichts als Cyangas ist (Pogg. Annalen, Bd. 73, Seite 83. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 358).

niederer Temperatur zersetzt, es entsteht Cyanammonium und Kohle bleibt zurück. $2 C_2 N$ und $4 H$ geben: $H_4N\ C_2N$ und $2 C$.

Leitet man Chlorgas über erhitztes Paracyan, so bilden sich weisse Nebel von erstickendem Geruche in grosser Menge und es verdichtet sich in den kälteren Theilen des Apparats ein weisser, sublimirbarer, in Wasser löslicher Körper, der nicht genauer untersucht ist (Delbrück).

Schwefel ist ganz ohne Wirkung auf das Paracyan, mag er damit zusammengeschmolzen werden, oder mögen die Dämpfe desselben über erhitztes Paracyan geleitet werden.

Wasser löst das Paracyan nicht auf und auch Salpetersäure verändert dasselbe bei Digestion damit in keiner Weise. Dampft man aber Salpetersäure über Paracyan zur Trockne und erhitzt man den Rückstand etwas, so wird derselbe gelb, löst sich dann in Salpetersäure und wird durch Wasser als gelber Niederschlag aus dieser Lösung gefällt (siehe unten).

Von den Verbindungen des Paracyans ist so gut wie Nichts bekannt. Hervorgehoben zu werden verdient die Eigenschaft des Paracyansilbers, welches jedenfalls im Rückstande vom Erhitzen des Cyansilbers enthalten ist, sich mit Quecksilber amalgamiren zu lassen. Berzelius meint, dass möglicherweise manche von den Verbindungen, welche man für Kohlenstoffmetalle hält, Paracyanmetalle sein können, so z. B. das Gusseisen und der Stahl, welcher letztere sich bekanntlich durch Bestreuen von glühendem Eisen mit Blutlaugensalz darstellen lässt. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die sogenannte Stickstoffkohle Paracyan enthält.

Die Zusammensetzung des Paracyans, das ist der procentische Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff in demselben, kann wie die jedes andern stickstoffhaltigen organischen Körpers ermittelt werden (Seite 663, vergleiche auch Delbrück, Journal für praktische Chemie, Bd. 41, Seite 177).

Ueber die absolute Anzahl der Aequivalente der Bestandtheile in einem Aequivalente Paracyan, das heisst über die Grösse des Aequivalents des Paracyans ist man in Ungewissheit. Wie oben angeführt wurde entlässt das Cyansilber beim Erhitzen die Hälfte seines Cyangehalts. Ist der bleibende Rückstand Paracyansilber, wie es Thaulow meint, so hat dies entweder die Formel: $2 Ag + C_2 N$ oder $Ag + C N$. Thaulow hält die letztere Formel für die wahrscheinlichere und meint deshalb, dass das Aequivalent des Paracyans halb so gross sei, als das des Cyans. 1 Aeq. Paracyan würde hiernach $^1/_2$ Aeq. Stickstoff enthalten, was man nicht zugeben kann; auch ist es nach Analogie unwahrscheinlich, dass das starre Paracyan eine geringere Anzahl von Atomen in



einem Aequivalente enthalte, als das gasförmige Cyan. Man darf wohl annehmen, dass der beim Erhitzen des Cyansilbers bleibende Rückstand nicht Paracyansilber, sondern ein Gemenge von diesem und reinem Silber ist. Salpetersäure entzieht ihm das beigemengte Silber, zersetzt aber zugleich, wie die Braunfärbung zeigt, einen Theil des Paracyansilbers. Das abgeschiedene Paracyan verhindert, indem es die Verbindung überzieht, die vollständige Zersetzung desselben.

Bei der Zersetzung verschiedener Cyanverbindungen oder des Cyans, namentlich bei Vorhandensein von Wasser, entstehen häufig braune Zersetzungsproducte, die im Aeussern dem Paracyan gleichen, die sich aber in mancher Hinsicht ganz abweichend davon verhalten. Es ist bekannt, dass Blausäure (Cyanwasserstoffsäure), wasserfreie oder wasserhaltige, wenn sie frei ist von jeder Spur einer stärkern Säure, sich sehr bald unter Ablagerung eines braunen Körpers zersetzt und dass ein Zusatz von Alkali oder Cyankalium diese Zersetzung ungemein beschleunigt. Vermischt man z. B. eine Lösung von Cyankalium mit Blausäure oder giebt man zu einer Lösung von Cyankalium eine zur vollständigen Zersetzung unzureichende Menge von Schwefelsäure, so erfolgt in kurzer Zeit die Ausscheidung des braunen Körpers. — Eine Lösung von Cyangas in Wasser oder Weingeist lässt nach einiger Zeit einen braunen Körper fallen, und leitet man in eine Lösung von Cyankalium von 1,2 specif. Gew. Chlorgas, bis sich Aufbrausen an der Oberfläche zeigt und dicke weisse Dämpfe entweichen, so färbt sich die Lösung, welche sich stark erhitzt, dunkel, trübt sich und es scheidet sich ein schwarzbrauner Niederschlag aus (Spencer).

Alle diese braunen Ablagerungen geben beim Erhitzen Blausäure und Ammoniak aus und hinterlassen ein Gemenge von Paracyan und Kohle, indem der Wasserstoff, welcher in denselben enthalten ist, einen Theil des Stickstoffs als Ammoniak entführt (siehe oben). Sie lösen sich zum Theil in Wasser, werden auch zum Theil von Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser oder noch besser durch Silberoxydsalze und Bleioxydsalze gefällt. Was durch Wasser oder durch Metallsalze aus der Lösung in Salpetersäure gefällt wird, hat offenbar den Charakter einer Säure. Johnston gab dem Silbersalze die Formel: AgO, C_8N_4O und nannte die Säure: Paracyansäure. Delbrück konnte aber keine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten (vergleiche Delbrück a. o. a. O.)

Cyanwasserstoffsäure.

Syn.: Blausäure, Hydrocyansäure, *Acidum hydrocyanicum*, *Acidum borussicum*. — Formel: HCy (HC_2N) oder $^vH_2\,^vCy_2$ ($^vH_2C_2\,^vN_2$). — Aequivalent: 27 oder 337,5. — In 100: Wasserstoff 3,7, Cyan 96,3. — Aequivalentvolumen: 4.

4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Cyanwasserstoffsäuredampf . 3,7316 oder 3,375

also specifisches Gewicht des Dampfes $\frac{3,7316}{4}$ oder $\frac{3,375}{4}$ = 0,9329 oder 0,84375.

Aus der durch Glühen von feuerbeständigen Alkalien mit Thierkohle (Blutkohle) gewonnenen Blutlauge — worin, wie wir jetzt wissen, ein aus Cyankalium und Eisencyanür bestehendes Salz, das Blutlaugensalz, enthalten ist —, so wie aus dem, von Diesbach in Berlin zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts durch Zufall entdeckten Berlinerblau, stellte Scheele im Jahre 1782 eine wässerige Auflösung der Blausäure dar und beschrieb dieselbe als färbende Materie im Berlinerblau, ohne zu erwähnen, dass dieselbe die Eigenschaften einer Säure habe. Indem ihm das Resultat der Destillation der Blutlauge oder der Auflösung des Blutlaugensalzes — das durch Behandeln von Berlinerblau mit Alkali bereitet worden war —, mit Schwefelsäure nicht genügte, weil er, wie es auch noch später oft geschah, den Eisengehalt dieser Cyanverbindung für eine Verunreinigung nahm, gelangte er, nach zahlreichen Versuchen, zu der folgenden Methode, eine eisenfreie Verbindung der färbenden Materie des Berlinerblaus darzustellen und aus dieser die letztere, unsere Blausäure, abzuscheiden. Er kochte 2 Thle. Berlinerblau und 1 Thl. rothen Quecksilberkalk (Quecksilberoxyd) mit 6 Thln. Wasser einige Minuten lang, filtrirte, goss die mercurialische Auflösung auf $1^1/_2$ Thl. Eisenfeilspähne, setzte $^3/_8$ Thle. concentrirte Vitriolsäure hinzu, schüttelte anhaltend, zur Abscheidung des metallischen Quecksilbers, decanthirte die Flüssigkeit und destillirte davon den vierten Theil ab. Die färbende Materie — das Cyan — wurde bei diesem Processe von dem Berlinerblau an das Quecksilber übertragen, das Quecksilber durch das Eisen ausgefällt, die Vereinigung des letztern mit dem Cyan durch den Zusatz von Vitriolsäure verhindert, und dabei zugleich, wie wir jetzt erkennen, die Vereinigung des Cyans mit Wasserstoff herbeigeführt.

Vor diesen durch Scheele angestellten Versuchen hatte schon Bergman des färbenden Princips im Berlinerblau als Berlinerblausäure erwähnt; Morveau nannte die Säure später *Acide prussique* (*Acidum borussicum*, Preussische Säure!), Andere gaben ihr die Namen zootische Säure (*Acidum zooticum*) und Blausäure, welcher letztere noch jetzt der üblichste ist.

Nach Scheele trug besonders Berthollet zur Kenntniss der Blausäure bei; er schloss aus seinen Versuchen, dass dieselbe nur Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff enthalte, also eine sauerstofffreie Säure sei, erwähnte auch, dass sie in dieser Hinsicht dem Schwefelwasserstoffe gleiche. Im Jahre 1809 gelang es zuerst Ittner, die wasserfreie Blausäure, aber nur in Gasform, darzustellen und er bestätigte, so wie auch

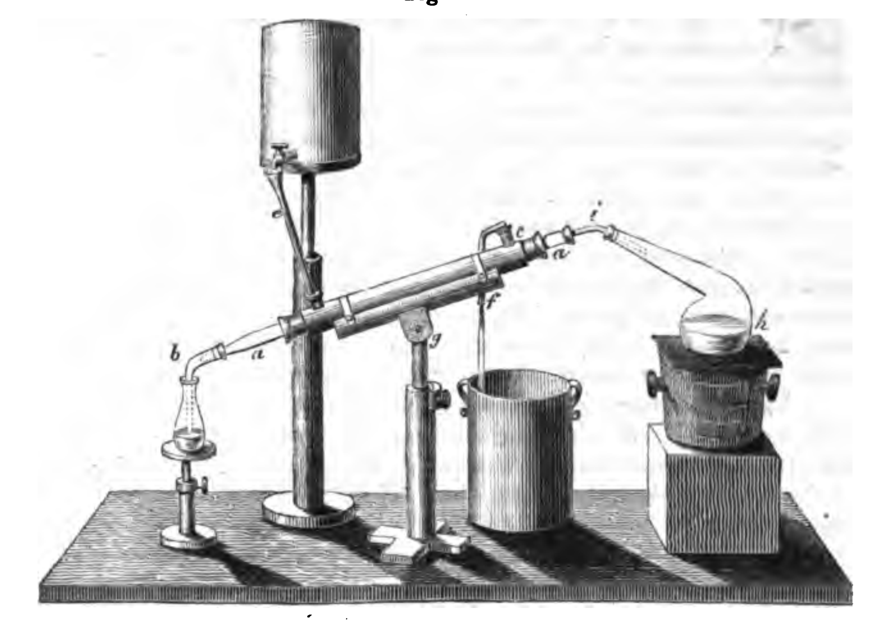


später Porret, die Ansicht Berthollet's, dass sie keinen Sauerstoff enthalte. Endlich ermittelte Gay-Lussac, wie schon beim Cyan Seite 775 angeführt worden ist, im Jahre 1815 die Eigenschaften, den chemischen Charakter und die genaue quantitative Zusammensetzung der Blausäure, nahm sie, wofür sie noch jetzt gilt, für eine Wasserstoffsäure und gab ihr, von dem Radical Cyanogène, den Namen *Acide hydrocyanique*, Hydrocyansäure oder Cyanwasserstoffsäure.

In der Natur kommt die Blausäure wahrscheinlich nie fertig gebildet vor. Zwar resultirt, wenn man bittere Mandeln, Kirschkerne, überhaupt die Kerne der Früchte der Drupaceen, mit Wasser anstösst und der Destillation unterwirft, ein blausäurehaltiges Destillat, aber die Blausäure ist hier nicht Educt, sondern sie ist das Product der Zersetzung gewisser Bestandtheile der genannten Substanzen, so bei den Mandeln, wie genau gekannt ist, des Amygdalins. Man darf glauben, dass auf ähnliche Weise die Blausäure auch in das blausäurehaltige Destillat kommt, welches die Kirschlorbeerblätter (die Blätter von *Prunus Laurocerasus*), die Blätter, die Rinde von *Prunus Padus* und verschiedene Theile anderer Pflanzen aus den natürlichen Familien der Pomaceen, Amygdaleen und mancher Spiräen bei der Destillation mit Wasser liefern (vergleiche Wicke, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 79, S. 79, Bd. 83, S. 175),

Die Cyanwasserstoffsäure, wie in dem Folgenden die Blausäure, analog der Chlorwasserstoffsäure u. s. w. benannt werden soll, wird stets durch Zerzetzung von Cyanmetallen dargestellt. Das im Handel unter dem Namen Blutlaugensalz oder blausaures Kali in grossen gelben Krystallen vorkommende Salz, welches als eine Verbindung von 2 Aeq. Cyankalium, 1 Aeq. Eisencyanür und 3 Aeq. Wasser betrachtet werden kann (2 Ka Cy, Fe Cy + 3 HO), bildet, wie den Ausgangspunkt zur Darstellung aller anderen Cyanverbindungen, so auch das gewöhnliche Material zur Darstellung der Cyanwasserstoffsäure. Man kann zweckmässig die Darstellung der wässerigen Säure von unbestimmtem Gehalte, die Darstellung der wasserfreien Säure und die Darstellung der officinellen Säure, das ist einer wässerigen Säure von genau bestimmter Concentration, unterscheiden.

Wässerige Blausäure von unbestimmtem Gehalte. Zur Bereitung derselben dient der, Fig. 217, abgebildete Destillations-Apparat. Man giebt in die Retorte 5 Thle. grob gepulvertes Blutlaugensalz, giesst 3 Thle. englische Schwefelsäure hinzu, nachdem man dieselbe mit dem doppelten oder dreifachen Gewichte Wasser verdünnt hat, und setzt den schräg aufrecht gerichteten Hals der Retorte, mittelst durchbohrter Körke und der gebogenen Glasröhre *i*, mit der gläsernen Kühlröhre *a a* in Verbindung, an deren Ende die abwärts gebogene Verlängerung *b* ebenfalls mittelst eines Korkes oder mittelst feuchter Blase befestigt ist. Nachdem die Vorlage-Flasche, worin etwas Wasser enthalten, auf einer



schichtete Brettchen oder Glasplatten, untergestellt worden, schreitet man zur Destillation. Beim Beginn derselben, überhaupt so lange noch Luft aus dem Apparate entweicht, lässt man die Röhre *b* bis auf den Boden der Vorlage-Flasche hinabreichen, sobald aber der Inhalt der Flasche, in Folge der Condensation der Dämpfe, Neigung zeigt zurückzutreten, stellt man diese so tief, dass *b* nur eben die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Dieser Stand ist während der ganzen Destillation zu erhalten, weshalb in dem Maasse als sich das Destillat vermehrt, die Vorlage-Flasche immer niedriger gestellt werden muss. Das zuerst Uebergehende ist die concentrirteste Säure; dieselbe schwimmt, wegen des geringen specifischen Gewichts, auf dem vorgeschlagenen Wasser, und man muss deshalb von Zeit zu Zeit die Vorlage-Flasche bewegen, um sie mit dem Wasser zu vermischen. Es ist unnütze Quälerei die Destillation langsam zu betreiben, man sorgt vielmehr dafür, dass der Inhalt der Retorte unausgesetzt sehr lebhaft siedet, wobei natürlich das Kühlwasser nicht gespart werden darf. Die Destillation wird beendet, wenn der Inhalt der Retorte einzutrocknen anfängt.

Im Allgemeinen liefert jeder Gewichtstheil Blutlaugensalz 18 Gewichtstheile Cyanwasserstoffsäure von 1 Procent, 9 Gewichtstheile von 2 Procent, 1 Gewichtstheil von 18 Proc. u. s. w. Bei einem Versuche gaben 8 Unzen Blutlaugensalz, destillirt mit 2 Unzen Schwefelsäure und

6 Unzen Wasser, bis der Rückstand breiig geworden, 18 Unzen Cyanwasserstoffsäure von 3 Procent Gehalt (Otto).

Es ist nicht zweckmässig, die Schwefelsäure mit mehr als der angegebenen Menge Wasser zu verdünnen; nimmt man sie nämlich beträchtlich, z. B. mit 9 bis 10 Thln. Wasser verdünnt, so siedet der Retorteninhalt bei der Destillation unter sehr heftigem Stossen. Um aber den bei der Anwendung von wenig verdünnter Schwefelsäure Anfangs übergehenden Cyanwasserstoffsäuredampf besser zu verdichten, schlägt man, wie angegeben, etwas Wasser in die Vorlage-Flasche vor.

Bei der Destillation zieht sich eine blaue Substanz, als äusserst dünnes Häutchen, an der mit Flüssigkeit benetzten Wand der Retorte in die Höhe. Lässt man nun, wie es sonst bei Destillationen zu geschehen pflegt, den Hals der Retorte schräg herabhängen, so gelangt diese blaue Substanz, mag die Retorte auch noch so geräumig sein, in deren Hals und fliesst von da in die Vorlage. Deshalb mus, wie es die Abbildung zeigt, der Hals der Retorte schräg aufwärts gerichtet sein.

Die Zersetzung, welche das Blutlaugensalz bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure erleidet, ist nicht so einfach, als es auf den ersten Blick scheinen könnte. Ohne für jetzt die verschiedenen Ansichten über die Constitution dieses Salzes zu beachten, ist dasselbe, wie schon oben angeführt: $2\,Ka\,Cy, Fe\,Cy + 3\,HO$. Alle Versuche haben nun dargethan, dass bei der Destillation desselben mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure das Eisencyanür keine Zersetzung erleidet, ja das nicht einmal das Cyankalium vollständig dabei zerlegt wird. Bis zu welchem Betrage die Zersetzung des letzteren Salzes erfolgt, darüber sind die Meinungen getheilt. Gay-Lussac und mit demselben Wackenroder geben an, dass $^2/_3$ des Cyans desselben als Cyanwasserstoffsäure erhalten werde, während nach Liebig $^9/_{10}$ ($^3/_5$ des ganzen Cyangehalts des Blutlaugensalzes, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 41, S. 288) und nach Mitscherlich, Geiger, Everitt, Thaulow und Williamson $^3/_4$ des Salzes zerlegt werden (Journal für praktische Chemie, Bd. 31, S. 247; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 57, S. 227). Die Ausbeute, welche ich oben angegeben und aus Versuchen gefunden, entspricht mehr dem erstern Verhältnisse als den letzteren (siehe unten).

Nimmt man zur Zersetzung des Blutlaugensalzes das gleiche Gewicht Schwefelsäurehydrat: HO, SO_3 oder eine entsprechend grössere Menge der gewöhnlichen englischen oder der rectificirten Schwefelsäure, etwa auf 5 Thle. Salz 8 Thle. Säure, so reicht die Säure hin, um mit dem entstandenen Kali zweifach schwefelsaures Kali zu bilden; nimmt man nur halb so viel Säure, so kann im Wesentlichen nur neutrales schwefelsaures Kali entstehen. Da im letztern Falle die Ausbeute an Cyanwasserstoffsäure nicht verringert wird und da ein Ueberschuss an Schwefelsäure leicht Veranlassung giebt zur Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure in Ameisensäure und Ammoniak (siehe unten), so habe ich das

merkt werden, dass bei der Destillation desselben mit der verdünnten Schwefelsäure die bemerkbare Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, also die Zersetzung des Salzes, nicht früher erfolgt, als bis die Temperatur auf ohngefähr 100° C. gestiegen ist.

Nach Beendigung der Destillation der Cyanwasserstoffsäure findet sich als Rückstand in der Retorte, neben dem schwefelsauren Kali, ein grünlich weisser cyanhaltiger Körper. Die Zusammensetzung dieses Körpers muss, wie leicht einzusehen, im Zusammenhange stehen mit der Ausbeute an Cyanwasserstoffsäure, welche erhalten wird, da ja eben das Cyan, welches nicht als Cyanwasserstoffsäure frei wird, sich in diesem Körper findet. Nimmt man an, dass $^{2}/_{3}$ des Cyankaliums Cyanwasserstoffsäure geben, so muss der fragliche Körper nach der Formel: 2 Ka Cy, 3 Fe Cy zusammengesetzt sein (Wakenroder). Hält man dafür, dass $^{9}/_{10}$ des Cyankaliums Cyanwasserstoffsäure liefern, so muss er der Formel: Ka Cy, 5 Fe Cy entsprechen (Liebig a. o. a. O). Liefern endlich $^{3}/_{4}$ des Cyankaliums Cyanwasserstoffsäure, so muss der Körper die Formel: Ka Cy, 2 Fe Cy haben (Mitscherlich, Everitt, Williamson, a. o. a. O.). Thaulow erhielt von 51 Gran Blutlaugensalz durchschnittlich 18 Gran dieses Körpers. Er fand darin alles Eisen des Salzes, nämlich 6,55 Gran, — welche mit 6,1 Gran Cyan, 12,65 Gran Eisencyanür: Fe Cy, geben —, und ausserdem 3 Gran Wasser, so dass für Cyankalium nur 2,4 Gran bleiben. Hiernach wäre der Körper im Wesentlichen wasserhaltiges Eisencyanür. Man sieht sich zu der Frage veranlasst, wo bleibt das Cyan des einen Viertheils Cyankalium?

Auf gleiche Weise, wie aus dem Blutlaugensalze, lässt sich die wässerige Cyanwasserstoffsäure auch aus dem Cyankalium des Handels bereiten. Da aber dies Salz erst aus dem Blutlaugensalze erhalten wird und keineswegs ein reines Präparat ist, so kann seine Benutzung vorläufig nicht empfohlen werden.

Die wässerige Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche je nach ihrer Concentration einen stärkern oder schwächeren Geruch nach bitteren Mandeln besitzt. Sie ist höchst giftig und man muss deshalb bei der Darstellung und Handhabung derselben, besonders der concentrirten, grosse Vorsicht anwenden. Man muss sich sowohl hüten den Dampf einzuathmen, als auch sie in eine Wunde kommen zu lassen, da sie in beiden Fällen gleich energisch wirkt. Sie schmeckt nicht sauer und reagirt auch kaum als Säure, da die Cyanwasserstoffsäure eine äusserst schwache Säure ist. Quecksilberoxyd wird von derselben mit grosser Leichtigkeit aufgenommen, die Lösung hinterlässt beim Verdampfen krystallisirtes Cyanquecksilber, das Material für die Darstellung des Cyans und Paracyans (Seite 780). Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in derselben einen weissen käsigen, dem Chlorsilber ganz ähnlichen Niederschlag von Cyan-



silber, aus dessen Menge die Concentration der Säure leicht zu berechnen ist (siehe unten).

Giebt man zu der Säure etwas Kalilauge und einige Tropfen einer Eisenoxyduloxydlösung (Eisenvitriollösung mit Eisenchloridlösung vermischt, oder an der Luft gestandene Eisenvitriollösung) und macht man dann die Flüssigkeit mit Salzsäure wieder sauer, so entsteht ein blauer Niederschlag oder eine blaue Färbung von Berlinerblau, was ein sicheres und empfindliches Mittel ist zur Erkennung der Cyanwasserstoffsäure. — Vermischt man die Säure mit etwas gelben Schwefelammonium und dampft man das Gemisch in einem Schälchen ab, bis es entfärbt ist, so enthält die Flüssigkeit Rhodanammonium; Eisenchloridlösung bringt dann, nach Neutralisation mit Salzsäure eine blutrothe Färbung darin hervor, was ebenfalls ein treffliches Mittel zur Erkennung der Cyanwasserstoffsäure abgiebt (Liebig; siehe unten: Auffindung der Cyanwasserstoffsäure).

Wenn die wässerige Cyanwasserstoffsäure frei ist von jeder Spur einer fremden stärkeren Säure, so ist sie eine sehr unbeständige Flüssigkeit. Sie zersetzt sich dann sehr bald, unter Ausscheidung eines braunen paracyanähnlichen Körpers (Seite 786 und unten wasserfreie Cyanwasserstoffsäure). Man erhält sie in diesem Zustande, wenn man bei ihrer Darstellung anstatt der Schwefelsäure Phosphorsäure anwendet. Die mittelst Schwefelsäure bereitete Säure enthält stets ein Wenig Ameisensäure (Seite 790), und Spuren von Schwefelsäure und diese Säuren bedingen die Haltbarkeit der Cyanwasserstoffsäure; macht man dieselbe durch Zusatz von Kali oder Cyankalium unwirksam, so beginnt die Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure sehr bald (Seite 786).

Die Schwefelsäure lässt sich leicht durch Chlorbarium nachweisen, die Ameisensäure giebt sich beim Auflösen von Quecksilberoxyd in der Säure und Erwärmen der Lösung, durch Entstehung eines grauen Niederschlags von reducirtem Quecksilber, zu erkennen.

Wasserfreie Cyanwasserstoffsäure. Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist eine höchst flüchtige und höchst giftige Flüssigkeit; ihre Bereitung erheischt deshalb die allergrösste Vorsicht.

Gay-Lussac übergoss zur Darstellung derselben in einem Kolben Cyanquecksilber mit concentrirter Salzsäure (HgCy und HCl geben: HgCl und HCy), liess die beim gelinden Erwärmen entwickelte dampfförmige Cyanwasserstoffsäure in eine mehrere Fuss lange Röhre treten, welche im ersten Dritttheile Stücke Marmor, zur Absorption der abgedunsteten Chlorwasserstoffsäure, in den beiden andern Dritttheilen Stücke Chlorcalcium, zur Entwässerung, enthielt, und mit welcher eine durch Eis oder eine Kältemischung erkältete Vorlage in Verbindung gesetzt war. Fig. 218 zeigt die Einrichtung des Apparats. Damit nicht schon in der Röhre *c b a* die Condensation erfolge, muss dieselbe auf einer Temperatur von 30° erhalten werden. Die Salzsäure wird in, zur Zer-

setzung des Cyanquecksilbers eben nur ausreichender Menge genommen, weil ein Ueberschuss derselben die Bildung von Ameisensäure veranlasst.

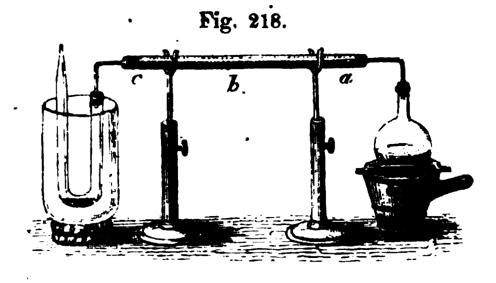


Fig. 218.

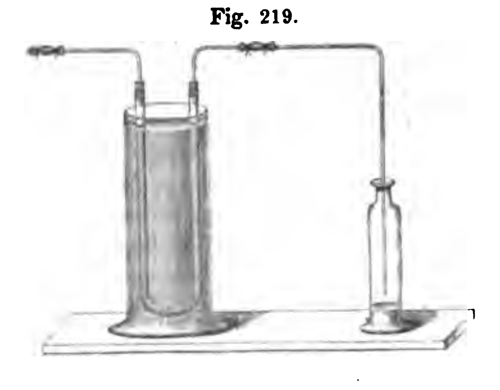
Vauquelin benutzte zur Zersetzung des Cyanquecksilbers anstatt der Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffgas (HgCy und HS geben: HgS und HCy). Er brachte die Quecksilberverbindung in eine Glasröhre und liess langsam durch Chlorcalcium getrocknetes Schwefelwasserstoffgas hinzutreten. Zur Condensation diente ebenfalls eine stark erkältete Vorlage. Da das Cyanquecksilber weiss, das Schwefelquecksilber schwarz ist, so kann man die Zersetzung des ersteren durch das Schwefelwasserstoffgas in der Röhre sehr gut verfolgen. Wird die Gasentwickelung gehörig geregelt, so schreitet die Zersetzung von dem einen Ende der Röhre ganz allmälig zum andern Ende fort, und es lässt sich genau der Zeitpunkt erkennen, wo der Process unterbrochen werden muss, damit nicht Schwefelwasserstoffgas in die Cyanwasserstoffsäure gelange.

Trägt man in eine, auf oben beschriebene Weise, durch Destillation von Blutlaugensalz mit mässig verdünnter Schwefelsäure dargestellte, concentrirte wässerige Cyanwasserstoffsäure, nach und nach, unter Abkühlung, Chlorcalcium in Stücken ein, so nimmt dies das Wasser in Beschlag und über der wässerigen Salzlösung erscheint die Cyanwasserstoffsäure, welche dann durch wiederholte Behandlung mit Chlorcalcium, auch wohl durch Destillation über dieses Salz von der letzten Spur Wasser zu befreien ist. Diesen Weg zur Darstellung der wasserfreien Säure schlug zuerst Trautwein vor; er destillirte 15 Thle. Blutlaugensalz mit einem Gemenge aus 9 Thln. Schwefelsäure und 9 Thln. Wasser und behandelte die erhaltenen 4 bis 5 Theile Destillat auf beschriebene Weise mit Chlorcalcium.

Noch bequemer ist es, die bei der Destillation von Blutlaugensalz mit mässig verdünnter Schwefelsäure auftretenden Dämpfe der wässerigen Cyanwasserstoffsäure, sofort durch Gefässe gehen zu lassen, in denen sich wasserentziehende Substanzen befinden, und dann den daraus entweichenden Dampf der wasserfreien Säure zu verdichten. Gautier und Wöhler haben diesen Weg empfohlen. Man übergiesst, nach Wöhler, 10 Thle. Blutlaugensalz in einer Retorte mit 7 Thln. Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser, verbindet den schräg aufwärts gerichteten Hals derselben (Seite 789) mittelst einer weiten Glasröhre und durchbohrter Körke, mit einer Kugelvorlage oder einer zweihälsigen Woulf'schen Flasche, auf deren Boden eine Lage Chlorcalcium oder rohes Cyan-

kalium gegeben ist, mit dieser wiederum eine grosse und weite U förmige Chlorcalciumröhre und lässt endlich von dieser ab ein Gasleitungsrohr in eine hohe enge Condensationsflasche gehen. Die erste Vorlage steht in einem Gefässe mit Wasser von 30° C. und auch die Chlorcalciumröhre befindet sich in einem Cylinder, der Wasser von 30° C. enthält, wie es Fig. 219 zeigt. Die Condensationsflasche wird durch Eis oder eine Kältemischung abgekühlt. Die bei der Destillation auftretenden Dämpfe werden schon in dem Halse der Retorte zum Theil entwässert, besonders wenn man denselben zuweilen abkühlt, sie lassen dann einen andern Theil Wasser in der ersten Vorlage, den letzten Rest in der Chlorcalciumröhre zurück und gelangen völlig wasserfrei in die Condensationsflasche. Wird diese durch eine Kältemischung erkältet, so erstarrt die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, und man muss dann Sorge tragen, dass sich die Oeffnung des Gasleitungsrohrs nicht verstopfe (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 73, S. 218).

Fig. 219.



Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose dünnflüssige Flüssigkeit. Das specifische Gewicht derselben ist bei + 7° C. 0,7058, bei + 18° C. 0,6967 (Gay-Lussac). Ihr Dunst hat einen eigenthümlichen starken betäubenden, die Geruchsnerven abstumpfenden Geruch; mit Wasser verdünnt schmeckt sie stark bitter und nach bitteren Mandeln. Bei — 15° C. erstarrt sie, nach Gay-Lussac, zu einer weissen faserigen Masse; Schulz behauptet indess, dass die vollkommen entwässerte Säure noch nicht bei — 37° C. fest werde. Sie siedet nach Gay-Lussac bei 26,5° C., nach Trautwein bei ohngefähr 28° C. Das specifische Gewicht des Dampfes ist von Gay-Lussac: 0,9476 gefunden worden. Bei 4°,5 C. hält ihr Dunst einer Quecksilbersäule von 14 Zoll das Gleichgewicht und bei 20° C. verfünffacht die Säure das Volumen der Gase, in welche sie gebracht wird. Das Umgiessen der Säure muss deshalb mit äusserster Vorsicht geschehen und man erleidet dabei stets beträchtlichen Verlust durch Verdampfung. Bringt man an einem Glasstabe einen Tropfen derselben bei 20° C. an die Luft, so erfolgt die Verdampfung so schnell, dass ein Theil des Tropfens erstarrt (Gay-Lussac).

Sie ist ausserordentlich giftig, ein Tropfen derselben auf die Zunge eines Hundes gebracht tödtet denselben fast augenblicklich. Eben so rasch

Säure. Selbst in den best verschlossenen Gefässen und bei völligem Ausschluss von Luft und Licht findet in derselben eine Umsetzung der Elemente Statt, oft schon nach wenigen Stunden. Sie färbt sich zuerst braungelb, wird dann dunkler und lagert eine schwarzbraune Masse ab, ähnlich oder gleich der, welche sich aus wässerigen und geistigen Cyanlösungen absetzt (Seite 786); gleichzeitig entstehen Ammoniakverbindungen.

Leitet man den Dampf der Säure durch ein glühendes Porzellanrohr. so zerfällt sie zum Theil in Cyangas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas. Befindet sich Eisendraht in der Röhre, so treten Stickstoffgas und Wasserstoffgas zu gleichen Volumen auf und der ausgeschiedene Kohlenstoff verbindet sich theils mit dem Eisen, theils lagert er sich auf demselben ab. Kalium giebt mit dem Säuredampfe Cyankalium, indem es den Wasserstoff deplacirt (HCy und Ka geben KaCy und H).

Durch Sauerstoff, oxydirende Körper überhaupt, werden der Wasserstoff und der Kohlenstoff der Säure sehr leicht oxydirt. So verpufft ihr Dampf mit Sauerstoffgas gemengt durch den elektrischen Funken äusserst heftig, und leitet man denselben über erhitztes Kupferoxyd, so resultirt ein Gasgemenge aus 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickstoffgas unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und Reduction des Oxyds (HC_2N und $5\,CuO$ geben $2\,CO_2$ und N und HO und 5 Cu). Bleisuperoxyd wird in dem Dampfe glühend. Erhitzter Baryt und Kalk verwandeln sich in dem Dampfe in Cyanmetall und Cyansäuresalz unter Freiwerden von Wasserstoffgas. Chlor giebt Chlorwasserstoff und Chlorcyan.

Ganz eigenthümlich wirken Mineralsäuren bei Gegenwart einer gewissen Menge Wasser auf die Cyanwasserstoffsäure; sie veranlassen nämlich die Entstehung von Ammoniak, Wasser und Ameisensäure, vermöge ihrer Neigung sich mit einer Base zu vereinigen (HC_2N und SO_3 und $4\,HO$ geben H_4NO, SO_3 und C_2HO_3). Im Gegensatz hierzu bilden sich beim Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak, durch Umsetzung der Elemente, Cyanwasserstoffsäure und Wasser (Seite 779).

Gegen Basen im Allgemeinen verhält sich die Cyanwasserstoffsäure wie die analoge Chlorwasserstoffsäure; sie giebt damit Wasser und Cyanmetalle (Cyanüre; siehe diese unten).

Die Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäure lässt sich wie die jeder andern flüssigen organischen stickstoffhaltigen Verbindung ermitteln.

Wässerige Cyanwasserstoffsäure von bestimmtem Gehalte. Blausäure der Officinen, medicinische Blausäure, *Acidum hydrocyanicum*, *Acidum borussicum* der Officinen. — Verschiedene Umstände veranlassten, dass die verdünnte wässerige Blausäure, welche man vor

etwa 40 Jahren zuerst anstatt des Kirschlorbeerwassers und Bittermandelwassers als Arzneimittel zu benutzen anfing, sehr bald wieder in Misscredit kam. Es wurde nämlich nach den Vorschriften der verschiedenen Pharmacopoeen ein Präparat von so verschiedener Stärke erhalten, dass gleiche Dosen desselben entweder nur eine arzneiliche oder aber eine tödtliche Wirkung hervorbringen konnten, je nachdem die eine oder andere Pharmacopoe als Richtschnur gedient hatte; ferner wurde nach den von den Pharmacopoeen gegebenen Vorschriften durchaus nicht immer ein Präparat von gleicher Beschaffenheit gewonnen, weil die Vorschriften, wegen Unkenntniss der leichten Zersetzbarkeit und Nichtberücksichtigung der grossen Flüchtigkeit der Cyanwasserstoffsäure, meistentheils nicht genau genug waren, und endlich erlitt das Präparat oft so schnell eine spontane Zersetzung, dass man sogar die Meinung hegte, es lasse sich dasselbe ohne Veränderung zu erleiden, gar nicht längere Zeit aufbewahren. Berücksichtigt man nun noch, dass in den Fällen, wo das Blutlaugensalz zur Darstellung vorgeschrieben war, — und dies waren bei weitem die häufigeren, — aus der Menge der Materialien und der Menge des Products keineswegs ein richtiger Schluss auf den Gehalt des letzteren an Cyanwasserstoffsäure gemacht werden konnte, weil man die Zusammensetzung des Blutlaugensalzes und die Wirkung der Säuren auf dasselbe nicht genau kannte*), und dass es an einer sicheren Methode, den Gehalt zu ermitteln, gänzlich fehlte, so kann es allerdings nicht auffallen, dass die Aerzte ein so unsicheres Mittel nicht anwenden wollten.

Jetzt haben sich die Umstände völlig geändert; es ist nunmehr nichts leichter als eine völlig haltbare, unveränderliche medicinische Blausäure von genau bestimmtem Gehalte herzustellen, und dass eine solche den Vorzug verdient vor dem, in Folge des wechselnden und unbestimmten Gehalts an Cyanwasserstoffsäure so unsicheren Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser, wird wohl nicht bestritten werden.

Da die Cyanwasserstoffsäure schon in sehr kleinen Gaben höchst energisch, ja tödlich wirkt, also nur in den kleinsten Dosen als Arzneimittel in Anwendung kommen kann, so ist es zweckmässig, nur eine sehr verdünnte wässerige Cyanwasserstoffsäure als medicinische Blausäure in den Officinen vorräthig zu halten. Mit Wackenroder möchte ich wünschen, dass wenigstens in Deutschland ganz allgemein, eine Blausäure von 2 Proc. Gehalt gewählt würde.

Der beste und sicherste Weg zur Darstellung einer unveränderlichen medicinischen Säure von bestimmtem Gehalte ist nun im Allgemeinen der folgende. Man bereitet sich, auf oben (S. 788 u. f.) angegebene Weise, eine etwas stärkere wässerige Cyanwasserstoffsäure — aus 1 Unze

*) So soll man nach der, von der Hannoverschen Pharmacopoe (1833) gegebenen Vorschrift (aus 1 Unze Blutlaugensalz sind 6 Unzen Säure darzustellen) ein Präparat von 2 Proc. Gehalt an Cyanwasserstoffsäure erzielen, während doch, bei sorgfältigem Arbeiten, ein Präparat von 3 Proc. Gehalt resultiren muss.

Blutlaugensalz ohngefähr 6 Unzen Säure von 3 Proc. —, ermittelt auf das Genaueste den Gehalt derselben, verdünnt sie dann mit Wasser bis zu der festgestellten Concentration und fügt eine Spur einer stärkeren Säure, etwa Schwefelsäure, hinzu, wenn sie nicht schon von der Bereitung her ein wenig Ameisensäure enthalten sollte. Eine solche Säure hält sich, selbst im Sonnenlichte, ohne die mindeste Zersetzung zu erleiden, und ist überhaupt, wie Wackenroder sagt, in Rücksicht auf die Wirkung der Zeit, eines der unveränderlichsten pharmaceutischen Präparate. Sie wird in kleinen Gläsern aufbewahrt, um Verdunstung durch Luftwechsel zu vermeiden. Zusatz von Alkohol ist völlig überflüssig und in therapeutischer Hinsicht unpassend.

Die genaue Ermittelung der Concentration der stärkeren Blausäure, auf welche sich die Darstellung dieser medicinischen Blausäure basirt, bietet nicht die mindeste Schwierigkeit dar; sie ist so leicht und einfach, dass jeder Apotheker, welcher von analytischen Arbeiten einen Begriff hat, Resultate erhalten muss, die Zutrauen verdienen. Man wägt von der zu prüfenden Blausäure 100 Gran in einem Unzenglase oder Zweiunzenglase genau ab, verdünnt dieselbe, nach der ohngefähren Concentration, mit dem Doppelten bis Vierfachen destillirten Wassers und setzt dann nach und nach eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (Höllenstein) so lange hinzu, als noch dadurch ein Niederschlag von Cyansilber hervorgebracht wird. Nach jedem Zusatze der Silberlösung schüttelt man tüchtig um; der Niederschlag vereinigt sich dadurch zu grösseren Flocken und die darüber stehende Flüssigkeit klärt sich vollkommen, so dass man mit der grössten Leichtigkeit bemerkt, ob noch bei fernerem Zusatze der Lösung ein Niederschlag sich bildet oder nicht. Ist die Fällung vollständig, so ist auch, beiläufig gesagt, der Geruch nach Blausäure völlig verschwunden. Man macht sich nun aus ein und demselben Stücke weissen Druckpapiers zwei Filter von genau gleichem Gewichte, legt dieselben, eins in das andere gesteckt, *lege artis* in einen Glastrichter, bringt den Niederschlag von Cyansilber darauf, süsst ihn mit destillirtem Wasser sorgfältig aus und trocknet ihn mit den Filtern bei einer Temperatur von ohngefähr 100 bis 120° C. Indem man nun das Filter mit dem Cyansilber auf die eine und das andere leere Filter als Tara auf die andere Waagschale einer genauen und im vollkommenen Gleichgewichte befindlichen Waage bringt, ermittelt man durch Auflegen von Gewichten das Gewicht des Cyansilbers. 5 Gran (genauer 4,963 Gran) Cyansilber zeigen 1 Gran Cyanwasserstoffsäure an und da man zu dem Versuche 100 Gran Blausäure genommen, so entsprechen 5 Gran Cyansilber 1 Proc. Cyanwasserstoffsäure. Um also den Gehalt der Blausäure in Procenten zu erfahren, hat man nur das gefundene Gewicht des Cyansilbers durch 5 zu dividiren. Angenommen, es wären 13 Gran Cyansilber erhalten worden, so würde der Gehalt $\frac{13}{5} = 2^3/_5 = 2{,}6$ Procent sein.

Schneller und bei einiger Uebung und Sorgfalt selbst noch genauer lässt sich der Gehalt durch die folgende Abänderung des eben beschriebenen Verfahrens ermitteln. Man bereitet sich eine Auflösung von 6,3 Thln. salpetersaurem Silberoxyd (farblosen Höllenstein) in 93,7 Thln. Wasser, etwa indem man 63 Gran des Salzes in 937 Gran Wasser auflöst. 6,3 Gran salpetersaures Silberoxyd enthalten so viel Silber als zur Bildung von 5 Gran Cyansilber erforderlich ist; 100 Gran dieser Lösung, zur Fällung des Cyans aus der Blausäure verbraucht, zeigen also 1 Gran Cyanwasserstoffsäure an. Man wägt sich nun, wie vorhin, 100 Gran der zu prüfenden Blausäure in einem Unzenglase oder Zweiunzenglase ab und verdünnt sie mit Wasser. Hierauf tarirt man das Fläschchen mit der Silberlösung auf einer genauen Waage und bewerkstelligt die Fällung des Cyans durch vorsichtiges Zutröpfeln derselben zu der Blausäure. Nach dem Eintröpfeln jedes Antheils nimmt man das Glas zwischen den Daumen und Zeigefinger oder Mittelfinger der linken Hand, die Oeffnung mit letzteren verschliessend, und schüttelt es tüchtig, damit sich der Niederschlag, wie oben erwähnt, zu Flocken vereinige und schnell zu Boden sinke. Bei einiger Uebung erkennt man sehr leicht an der Stärke der Fällung oder Trübung, welche ein dann neu zugegebener Tropfen der Silberlösung bewirkt, ob sich die Fällung dem Ende naht oder ob man noch keck einige Tropfen zugiessen darf. Sobald der Tropfen nur eine Trübung hervorbringt, nicht mehr eine Ausscheidung von Flocken zur Folge hat, muss man nach jedem zugesetzten Tropfen schütteln und man gelangt dann dahin, jede Spur von Cyan zu fällen, ohne doch irgend einen nennenswerthen Ueberschuss an Silberlösung zuzugeben. Nachdem die Fällung beendet ist, ermittelt man die Menge der verbrauchten Silberlösung durch Wägung des Fläschchens auf der Waage, auf welcher dasselbe tarirt worden war. 100 Gran zeigen 1 Proc. Cyanwasserstoffsäure an; sind also z. B. 240 Gran verbraucht worden, so enthält die geprüfte Blausäure 2,4 Proc. Cyanwasserstoffsäure. Man darf nur daran denken, dass 10 Gran der Silberlösung, also doch mindestens wohl 6 Tropfen derselben, $^1/_{10}$ Proc. Cyanwasserstoffsäure entsprechen, um zu erkennen, welcher Genauigkeit das Verfahren fähig ist. Der irgend etwas geübte Arbeiter wird nicht mehr als einen einzigen Tropfen der Lösung zuviel zusetzen, also einen Fehler von höchstens $^1/_{50}$ Proc. begehen. Kaum brauchte wohl gesagt zu werden, dass anstatt 100 Gran auch jede andere Gewichtsmenge der Blausäure zur Prüfung genommen werden kann, und dass man dann den Procentgehalt durch eine einfache Proportion erfährt.

Wenn man die wässerige Blausäure mit ein Paar Tropfen Kochsalzlösung versetzt, durch Kalilauge stark alkalisch macht und ihr hierauf tropfenweise von einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzufügt, so löst sich der entstehende Niederschlag anfangs wieder auf, weil das Silber zur Bildung des löslichen Doppelcyanürs: Ka Cy, Ag Cy verwandt wird. Sobald aber dieses Salz entstanden ist, wirkt die

Silberlösung auf das vorhandene Kochsalz und es entsteht eine bleibende Trübung. Liebig empfiehlt dies Verhalten zur Prüfung der wässerigen Blausäure und der blausäurehaltigen Flüssigkeiten überhaupt auf ihren Gehalt an Cyanwasserstoffsäure, weil das Eintreten der bleibenden Trübung sicherer zu erkennen ist, als das Aufhören des Getrübtwerdens und weil das Vorhandensein von Chlorüren, welches die Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd in oben beschriebener Weise unmöglich macht, hier nicht störend wirkt. Da nur die Hälfte des Cyans an das Silber tritt — die andere Hälfte bleibt an Kalium gebunden — so ist klar, dass 50 Gran der oben erwähnten Silberlösung aus 63 Gran geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd und 937 Gran Wasser einen Gran Cyanwasserstoffsäure anzeigen. Liebig empfiehlt, eine Lösung von 63 Gran salpetersaurem Silberoxyd in 5937 Gran Wasser anzuwenden, von welcher 300 Gran einem Grane Cyanwasserstoffsäure entsprechen (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 77, S. 102 u. f.). Werden daher 100 Gran wässerige Blausäure nach dem Verfahren von Liebig mit dieser Lösung geprüft und 800 Gran derselben bis zur eintretenden Trübung verbraucht, so enthält die Blausäure $\frac{800}{300} = 2{,}6$ Proc. Cyanwasserstoffsäure.

Auf welche Weise die Verdünnung bis zu dem bestimmten Gehalte ausgeführt wird, bedarf wohl kaum der Erläuterung. Gesetzt, man habe 3 Unzen (24 Drachmen) Blausäure von 2,6 Proc. Gehalt und es solle daraus eine Blausäure von 2 Proc. Gehalt dargestellt werden, so sind diese 24 Drachmen bis zu $\frac{24 \times 2{,}6}{2} = \frac{62{,}4}{2} = 31{,}2$ Drachmen mit Wasser zu verdünnen, das ist bis zu 3 Unzen 7 Drachmen 12 Gran ($^1/_{10}$ Drachme = 6 Gran). Man hat also 7 Drachmen 12 Gran Wasser zuzusetzen. Allgemein gesagt können 100 Thle. einer Blausäure von 2,6 Proc.: $\frac{100 \times 2{,}6}{2} = 130$ Thle. einer 2procentigen Blausäure geben. Wie eine bestimmte Menge der verdünnten Säure aus der stärkeren bereitet wird, ergiebt sich hieraus von selbst. Gesetzt, man wolle 3 Unzen (24 Drachmen) der verdünnten Säure haben, so wären $\frac{24 \times 2}{2{,}6} = \frac{48}{2{,}6} = 18{,}5$ Drachmen der stärkeren Säure von 2,6 Proc. Gehalt mit 5,5 Drachmen (24 — 18,5) Wasser zu vermischen.

Die Pharmacopoeen enthalten meistens eine Vorschrift zur Darstellung der officinellen Blausäure, bei deren genauer Befolgung das Präparat ohne Weiteres von der bestimmten Concentration erhalten wird. Die Vorschrift der Preussischen Pharmacopoe z. B. liefert bei sorgfältigem Arbeiten eine Blausäure von 2 Proc. Gehalt; es sollen nach derselben nämlich aus 280 Gran Blutlaugensalz 5 Unzen Blausäure bereitet werden, was mit der oben Seite 789 angegebenen Ausbeute fast völlig übereinstimmt. Da aber auch der genaueste Arbeiter sich hier nicht auf seine

Genauigkeit verlassen darf, sondern das erhaltene Präparat auf den Gehalt prüfen muss, ehe er es in die Officinen aufnimmt, und da das Präparat nicht leicht stärker, wohl aber sehr leicht etwas schwächer erhalten wird, was dann nur durch eine neue Destillation zu verbessern ist, so dürfte es immer zweckmässiger sein, etwas weniger als 5 Unzen des Präparats aus der vorgeschriebenen Menge Blutlaugensalz zu destilliren, das Destillat dann genau auf die Concentration zu prüfen und hierauf entsprechend zu verdünnen. Von besonderer Wichtigkeit ist es für die unmittelbare Bereitung einer Blausäure von bestimmtem Gehalte, sich von der völligen Reinheit des Blutlaugensalzes zu überzeugen. Mir ist Blutlaugensalz vorgekommen, welches 12 Proc. schwefelsaures Kali enthielt, welches also eine entsprechend geringere Ausbeute an Blausäure liefern musste. (Siehe übrigens Mohr's Commentar).

Von Robiquet, Magendie, Trautwein und neuerlichst wieder von Wöhler ist empfohlen worden, die medicinische Blausäure von einem stets gleichen Gehalte durch Verdünnung der wasserfreien Cyanwasserstoffsäure mit einer bestimmten Menge Wasser darzustellen und die Pariser Pharm. hat diese Bereitungsmethode angenommen. In Rücksicht auf die Gefährlichkeit der Darstellung der wasserfreien Blausäure, besonders in den Händen von Apothekern und Apothekergehülfen, kann ich dieser Bereitungsmethode nicht das Wort reden.

Verschiedene Methoden sind auch vorgeschlagen worden, die medicinische Blausäure ohne Destillation von einer genau bestimmten Concentration zu bereiten; sie sind jetzt alle völlig überflüssig. Vauquelin empfahl 1 Thl. Cyanquecksilber in 8 Thln. Wasser zu lösen, aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber zu fällen und den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff durch Digestion mit etwas kohlensaurem Bleioxyd zu beseitigen. Die im bedeckten Trichter filtrirte Flüssigkeit sollte der Rechnung nach $2^1/_2$ Proc. Cyanwasserstoffsäure enthalten; der Gehalt wird indess dadurch unsicher, dass mit dem Schwefelwasserstoffgase und bei dem Filtriren Cyanwassserstoffsäure abdunstet. Ein Versuch ergab in der That den Gehalt zu nicht völlig $1^1/_2$ Proc. Unerlässlich ist es, vor dem Filtriren einen Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen, damit sich das Schwefelquecksilber in Flocken von der Flüssigkeit trennt. Sulphocyanwasserstoffsäure (Rhodanwasserstoffsäure) konnte ich in dem so gewonnenen Präparate nicht finden, wohl aber bewirkte Schwefelwasserstoff eine Verdunklung (Blei?).

Clark empfiehlt Cyankalium durch Weinsäure zu zersetzen. Man löst nach ihm 36 Gran Weinsäure in einer verschliessbaren Flasche in 1 Unze Wasser auf, kühlt die Lösung stark ab und giebt hierauf zu derselben 16 Gran reines Cyankalium. Die sogleich verstopfte Flasche wird unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen und nach starker Abkühlung wird dann die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Weinstein abgegossen. Die so gewonnene Blausäure soll $1^1/_2$ Procent Cyanwasserstoffsäure und ausserdem eine geringe Menge von Weinstein

enthalten. Wenn man daher 48 Gran Weinsäure und 21 Gran Cyankalium auf 1 Unze Wasser nähme, müsste ein Präparat von 2 Proc. Gehalt resultiren. Vollkommene Reinheit des Cyankaliums ist, wie leicht einzusehen, unerlässlich zur Sicherung des Resultats.

Thomson schlägt vor, 43,36 Gran Cyanblei in einer verschliessbaren Flasche mit einem Gemenge aus 28 Gran Schwefelsäure von 1,82 specif. Gew. und 7 Drachmen 40 Gran Wasser zu schütteln. Nachdem das schwefelsaure Bleioxyd sich abgesetzt hat, enthält nach ihm die abgegossene Flüssigkeit 2 Proc. wasserfreie Cyanwasserstoffsäure.

Auch die Zersetzbarkeit des Cyansilbers durch Salzsäure hat man für die Darstellung unseres Präparats zur Berücksichtigung empfohlen. Eine bestimmte Menge des Cyansilbers kann man leicht aus einer gewogenen Menge von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. 50 Gran des letztern Salzes liefern 40 Gran Cyansilber und diese können 8 Gran Cyanwasserstoffsäure geben (Seite 798 u. f.). Eine Salzsäure von constantem Gehalte ist leicht zu bereiten; eine solche ist nämlich die Säure von constantem Siedepunkte, die Säure von 1,104 specif. Gew.; sie enthält 20 Proc. Chlor (Seite 383); 53 Gran dieser Säure sind zur Zersetzung von 40 Gran Cyansilber erforderlich. Wenn man daher den von 50 Gran salpetersaurem Silberoxyd in einer Blausäure von unbestimmtem Gehalte erhaltenen Niederschlag durch Decanthiren und wiederholtes Aufgiessen von Wasser sorgfältig aussüsst, ihn dann noch feucht in eine tarirte zu verschliessende Flasche spühlt, dann 53 Gran der fraglichen Salzsäure und so viel Wasser hinzufügt, dass der Inhalt der Flasche 440 Gran beträgt, so muss, nach erfolgter Zersetzung, die über dem Chlorsilber stehende Flüssigkeit 2 Proc. Cyanwasserstoffsäure enthalten.

Die Eigenschaften und die Prüfung der medicinischen Blausäure lassen sich leicht aus dem Mitgetheilten ableiten. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von Bittermandelgeruch und kaum bemerkbarer saurer Reaction. Diese Reaction rührt von der geringen Menge Ameisensäure und Schwefelsäure her, die sich darin finden müssen, wenn sie haltbar sein soll. Vollkommen frei von fremden Säuren reagirt sie nicht auf Lackmuss und zersetzt sich sehr leicht, so z. B. wenn sie mit Phosphorsäure dargestellt ist. Grössere Mengen von fremden Säuren geben sich im Allgemeinen schon durch stark saure Reaction zu erkennen, und es ist auch nicht schwierig zu ermitteln, welche Säure vorkommt. Die Schwefelsäure wird durch Barytsalze erkannt; — die Ameisensäure durch Auflösen von Quecksilberoxyd und Erhitzen, wo Ausscheidung von metallischem Quecksilber erfolgt (Seite 792); — die Salzsäure lässt sich dadurch nachweisen, dass man etwas der zu prüfenden Säure über gepulvertem kohlensaurem Kalk oder Borax abdampft, den Rückstand mit Wasser auszieht oder in Wasser löst und diese Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor prüft. Die Cyanwasserstoffsäure zersetzt nämlich weder die Kohlensäure-Salze, noch die Borsäure-Salze,

sondern verdampft über denselben ohne Cyanür zu bilden, während die Chlorwasserstoffsäure Chlorür liefert. Wenn der Destillirapparat das Ueberspritzen oder das Uebergehen des sich an der Retortenwand in die Höhe ziehenden blauen Körpers nicht verhütete, erscheint das Präparat bläulich, lagert einen blauen Bodensatz ab und hinterlässt beim Verdampfen einen Rückstand. Die ohne Destillation, durch Zersetzung von Metallcyanüren bereitete Säure, kann Metalle enthalten, was durch Schwefelwasserstoff zu entdecken.

Auf welche Weise die Concentration, der Gehalt an Cyanwasserstoffsäure, durch salpetersaures Silberoxyd ermittelt wird — und diese Ermittelung ist der wichtigste Theil der Prüfung —, davon ist oben Seite 797 ausführlich die Rede gewesen. Ich will wiederholen, dass bei Benutzung von 100 Gran der Säure zu dieser Ermittelung je 5 Gran durch Fällung mit Silberlösung erhaltenes Cyansilber, oder je 100 Gran einer zur Fällung verbrauchten Silberlösung aus $6^1/_3$ Thl. salpetersaurem Silberoxyd und $93^2/_3$ Thln. Wasser, 1 Proc. Cyanwasserstoffsäure anzeigen. — Ure empfiehlt zur Ermittelung des Gehalts eine gewogene Menge der Säure mit einer gewogenen Menge zerriebenen Quecksilberoxyds zu schütteln bis zum Verschwinden des Geruches, dann das ungelöste Oxyd zu sammeln und wieder zu wägen. 4 Thle. aufgelöstes Oxyd zeigen 1 Thl. Cyanwasserstoffsäure an. Diese Methode ist weniger sicher, wegen möglicher Bildung von basischem Cyanid, von Oxycyanid. — Die Säure mit Kalilauge und Eisenoxyduloxydlösung zu vermischen, die Flüssigkeit mit Salzsäure anzusäuern, um Berlinerblau zu erhalten, und aus dessen Menge den Gehalt an Cyanwasserstoffsäure zu berechnen, giebt ganz ungenaue Resultate und ist deshalb ein ganz verwerfliches Verfahren.

Erkennung der Blausäure. Es bietet keine Schwierigkeiten dar, die Gegenwart von freier Cyanwasserstoffsäure in Flüssigkeiten, im Mageninhalt, Darminhalt u. s. w. für gerichtlich medicinische Zwecke zu ermitteln. Wenn die Menge dieser Säure nicht zu gering ist, und wenn nicht stark riechende Substanzen gleichzeitig vorkommen, so lässt sie sich schon durch den charakteristischen Bittermandelgeruch erkennen.

Fast immer ist es zweckmässig und meistens nothwendig, sich durch Destillation eine reinere und an Cyanwasserstoffsäure reichere Flüssigkeit zu verschaffen. Man giebt die zu untersuchenden Substanzen, wenn es erforderlich mit Wasser, in eine Retorte, prüft, ob die Flüssigkeit etwas sauer reagirt, und destillirt, wenn dies der Fall, ohne weitern Zusatz einer Säure aus dem Wasserbade den achten Theil in eine sehr stark erkältete, ein wenig Wasser enthaltende Vorlage, am besten unter Anwendung des Kühlapparats (S. 789). In dem Destillate lässt sich die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure durch Bildung von Berlinerblau und auf andere Weise unzweifelhaft darthun.

Man giebt zu einem Theile derselben einige Tropfen Kalilauge und Eisenoxyduloxydlösung (an der Luft gestandene Eisenvitriollösung) und

säuert dann mit Salzsäure an, um das überschüssige Eisenoxyduloxyd aufzulösen. Enthielt das Destillat Cyanwasserstoffsäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst, oder war die Menge der Säure sehr gering, so entsteht doch eine grünliche Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag ablagert (Seite 792).

Liebig (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, Seite 127) benutzt die Entstehung von Rhodanammonium beim Zusammentreffen von Blausäure und Schwefelammonium zur Erkennung der Blausäure. Man vermischt etwas von dem Destillate mit einigen Tropfen Schwefelammonium und erwärmt das Gemisch in einem Schälchen, bis es farblos geworden. Macht man es dann mit Salzsäure schwach sauer, so bringt Eisenchlorid darin sogleich eine blutrothe Färbung hervor, wenn Blausäure vorhanden war (siehe oben Seite 792 und unten: Rhodan).

Lassaigne empfiehlt, dem Destillate zuerst einige Tropfen Kalilauge, gleich darauf einige Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zuzusetzen, und es dann mit Chlorwasserstoffsäure sehr schwach anzusäuern. Kam Cyanwasserstoffsäure in dem Destillate vor, so bleibt weisses Kupfercyanür ungelöst, im Gegentheil löst sich der Niederschlag vollständig in der Chlorwasserstoffsäure, weil er dann nur aus Kupferoxydhydrat besteht. Berzelius bemerkt hierzu, dass Jodwasserstoffsäure eine ähnliche Reaction geben werde.

Weil das Destillat Chlorwasserstoffsäure enthalten kann, so lässt sich salpetersaures Silberoxyd nicht ohne Weiteres benutzen, um Cyanwasserstoffsäure in demselben nachzuweisen. Durch Rectification des Destillates über gepulverten Borax oder kohlensauren Kalk kann aber das Chlor, wie oben angedeutet, entfernt werden.

Des rothen Quecksilberoxyds kann man sich bisweilen mit Vortheil bedienen, um den geringen Gehalt an Cyanwasserstoffsäure in einem Destillate in eine nicht flüchtige und leicht weiter zu untersuchende Verbindung zu bringen. Schüttelt man nämlich das Destillat mit Quecksilberoxyd, so entsteht eine Lösung von Cyanquecksilber und diese lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, eindampfen. Kam gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure vor, so bildet sich natürlich auch Quecksilberchlorid. Ammoniakflüssigkeit fällt dann aus der Lösung weissen Präcipitat, indem sie nur das Chlorür, nicht auch das Cyanür zersetzt; und salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen Niederschlag von Chlorsilber, indem es ebenfalls nicht auf das Quecksilbercyanid wirkt.

Der Rückstand, welcher nach der Destillation der auf Cyanwasserstoffsäure zu prüfenden Masse in der Retorte bleibt, wird mit einem Zusatze von Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und, wenn es erforderlich, unter Zugabe von etwas Wasser nochmals destillirt, um Cyanwasserstoffsäure aus dem etwa vorhandenen Cyankalium zu erhalten, einem Salze, das nicht viel weniger giftig wirkt, als die freie Säure, weil der saure Magensaft dasselbe zersetzt, und das jetzt wegen seiner Benutzung zum Versilbern u. s. w. auf galvanischem Wege, dem Publicum ziemlich leicht

zugänglich ist. Zu dieser zweiten Destillation darf man indess nicht eher schreiten, als bis man sich von der gänzlichen Abwesenheit von Blutlaugensalz in der Masse überzeugt hat. Man vermischt deshalb eine kleine abfiltrirte Probe derselben mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung; zeigt sich dabei keine blaue Färbung von entstehendem Berlinerblau, so ist kein Blutlaugensalz vorhanden. Die Frage, weshalb die Abwesenheit von Blutlaugensalz vor dieser zweiten Destillation dargethan werden muss, ist leicht zu beantworten. Das Blutlaugensalz wirkt, selbst in reichlicher Menge genommen, nicht giftig, weil bei der Temperatur des thierischen Körpers Säuren daraus nicht Cyanwasserstoffsäure frei machen, aber es giebt, wie hinreichend bekannt, bei der Destillation mit Säuren, in höherer Temperatur, Cyanwasserstoffsäure. Wenn man daher die fragliche Masse, ohne vorherige Prüfung auf Blutlaugensalz, unter Zusatz von Säure destillirte, so könnte man durch das Vorkommen von Cyanwasserstoffsäure im Destillate leicht veranlasst werden, eine Vergiftung mit Cyankalium anzunehmen, ohngeachtet doch vielleicht diese Säure nur durch das ganz unschuldige Blutlaugensalz in das Destillat gekommen wäre. Hieraus leitet sich von selbst ab, dass es unerlässlich ist, die auf Cyanwasserstoffsäure zu untersuchenden Massen oder Flüssigkeiten auch vor der ersten Destillation auf das Genaueste auf Blutlaugensalz zu prüfen, wenn dieselben eine irgend bedeutend saure Reaction an und für sich schon zeigen, und ich möchte empfehlen, die Untersuchung überhaupt mit dieser Prüfung zu eröffnen.

Die Gegenwart von freier Cyanwasserstoffsäure und von Cyankalium bei gleichzeitigem Vorhandensein von Blutlaugensalz darzuthun, kann Schwierigkeiten haben und grosse Umsicht erfordern. Was die Wissenschaft in dieser Hinsicht an die Hand giebt, dürfte das Folgende sein. Das Blutlaugensalz wird in verdünnten Lösungen, nach Thaulow, durch Schwefelsäure erst jenseits 100° C. zersetzt, das heisst erst jenseits dieser Temperatur entwickelt diese Säure daraus Cyanwasserstoffsäure. Wenn man daher die zu untersuchende Masse erst für sich und dann nach Zusatz von ein wenig Schwefelsäure mittelst eines Wasserbades in einer Retorte längere Zeit hindurch auf einer Temperatur von ohngefähr 50° erhalten hätte und es fände sich dann in dem vorgeschlagenen Wasser der stark erkälteten Vorlage Cyanwasserstoffsäure, so müsste diese resp. frei in der Masse vorhanden gewesen sein oder durch Zersetzung von Cyankalium entstanden sein. Vielleicht würde sich auch von der Unlöslichkeit des Blutlaugensalzes in starkem Weingeist zur Entfernung desselben aus den zu untersuchenden Massen oder Flüssigkeiten Gebrauch machen lassen. Die mit Kalilauge genau neutralisirte Masse könnte in einer Retorte eingedampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen werden. Fände sich dann in dem Filtrate, nach Verjagung des Weingeistes, noch Blutlaugensalz, so würde die Behandlung mit heissem Weingeist zu wiederholen sein und dies so oft, bis Eisenchloridlösung die gänzliche Abwesenheit dieses Salzes darthäte. Dann würde

man, wie sich von selbst versteht, ansäuern und auf hinreichend erörterte Weise destilliren.

Cyanmetalle. Das Cyan bildet mit den Metallen Cyanüre und Cyanide, welche den Chlorüren und Chloriden u. s. w. analog und mit diesen isomorph sind (Seite 781). Wie schon früher erwähnt, können sich nur Kalium und Natrium direct mit Cyan vereinigen (a. a. O.), die übrigen Cyanmetalle werden durch Zusammenbringen von Cyanwasserstoffsäure mit Oxyden oder durch wechselseitige Zersetzung der löslichen Cyanüre mit anderen Metallsalzen, so namentlich mit Essigsäure-Salzen, erhalten. Die Kohlensäure-Salze werden durch Cyanwasserstoffsäure nicht zerlegt. Cyanüre der Erdalkalimetalle sind nur in Lösungen, Cyanüre der Erdmetalle und einiger ähnlichen Metalle überhaupt unbekannt.

Nach der Natur des Metalles verhalten sich die Cyanmetalle in höherer Temperatur sehr verschieden. Cyankalium und -Natrium lassen sich bei Ausschluss der Luft schmelzen, ohne Zersetzung zu erleiden, wie sich aus den verschiedenen Arten der Bildung des Cyans ergiebt (S. 777); bei Zutritt der Luft geschmolzen wird begierig Sauerstoff absorbirt und Cyansäure-Salz gebildet (siehe Cyansäure). Die Cyanüre der edlen Metalle zerfallen beim Erhitzen in Cyan und Metall oder Paracyanmetall (Cyansilber), das Cyanquecksilber hinterlässt auch Paracyan. Die übrigen Metallcyanüre geben Stickgas und es bleibt Kohlenmetall. In einigen Fällen bildet sich aber auch hier Paracyanmetall (Rammelsberg, Pogg. Annalen, Bd. 73, S. 80).

Die Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Cyanüre sind in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen reagiren alkalisch und riechen nach Cyanwasserstoffsäure, da sie selbst durch die Kohlensäure der Luft Zersetzung erleiden. Bei Ueberschuss von Säure oder Base färben sie sich braun wie die reine Cyanwasserstoffsäure (Seite 786). Durch anhaltendes Kochen mit überschüssigen Basen wird Ammoniak entwickelt und es entsteht Ameisensäure-Salz (Seite 795). Wasserstoffsäuren und selbst verdünnte Sauerstoffsäuren zersetzen diese Cyanüre sehr leicht, während die Cyanüre der schweren Metalle durch letztere nicht zerlegt werden.

Bemerkenswerth ist die Neigung der Cyanüre, sich mit einander zu Doppelcyanüren zu vereinigen. So lösen sich die, für sich in Wasser unlöslichen Cyanüre von Gold, Silber, Zink, Kupfer, Eisen mit Leichtigkeit in Cyankalium und einige dieser Lösungen werden jetzt häufig benutzt, um mit Hülfe der galvanischen Kette Metallniederschläge oder Metallüberzüge hervorzubringen. Selbst Metalle, Metalloxyde oder Schwefelmetalle werden, in Folge der Bildung dieser Doppelcyanüre, von Cyankaliumlösung aufgenommen, indem gleichzeitig Wasserstoff frei wird oder Kali oder Schwefelkalium entstehen. Das am längsten bekannte Doppelcyanür dieser Art ist das Kaliumeisencyanür: 2 KaCy, FeCy + 3 HO, das Blutlaugensalz.

Bringt man die Lösung des Blutlaugensalzes zu den Lösungen anderer Metallsalze, so entstehen, häufig sehr charakteristisch gefärbte Niederschläge, in denen das Kalium gegen das andere Metall ausgetauscht ist. Der Niederschlag in Bleisalzlösungen entstanden, ist z. B. 2 PbCy, FeCy, der in Kupferlösungen entstandene: 2 CuCy, FeCy. Scheidet man das Kali des Blutlaugensalzes durch Weinsäure, so resultirt eine Verbindung, welche Cyanwasserstoffsäure an der Stelle des Cyankaliums enthält: 2 HCy, FeCy.

Weder Kali noch kohlensaures Kali fällen aus dem Blutlaugensalze Eisenoxydul und selbst Schwefelkalium bewirkt keinen Niederschlag von Schwefeleisen. Dieser Umstand, so wie der eben besprochene, dass das Eisencyanür in alle Niederschläge eingeht, welche das Blutlaugensalz in Metallsalzlösungen hervorbringt, hat Veranlassung gegeben, dasselbe nicht für ein Doppelsalz von Kaliumcyanür und Eisencyanür gelten zu lassen, sondern anzunehmen, dass das Eisen oder das Eisencyanür in anderer Weise darin enthalten sei.

Schon Porret hielt die Säure des Blutlaugensalzes — man kannte zu seiner Zeit Haloidsalze nicht — für bestehend aus Blausäure und Eisen. Er nannte sie eisenhaltige Chyaziksäure (*ferrureted chyazic acid*), indem er aus den ersten Buchstaben der Wörter Carbon, Hydrogen, Azote — das ist der Elemente der Blausäure — das Wort chyazic bildete. Später wurde dieser Name in Eisen-Blausäure umgeändert. Mit dieser Ansicht über die Constitution des Blutlaugensalzes stimmt im Allgemeinen die Ansicht von Gay-Lussac und Liebig überein. Sie glauben das Eisen mit der ganzen Menge des Cyans des Salzes zu einem neuen zusammengesetzten zweibasischen Radicale, Ferrocyan: Cfy = (C_6N_3Fe) verbunden, wodurch das Salz zu einem einfachen Salze wird, zu Ferrocyankalium: Ka_2 Cfy oder Ka_2 (Cy_3 Fe) oder Ka_2 (C_6N_3Fe). Die Verbindung von Kaliumcyanür mit Eisencyanid, das sogenannte rothe Blutlaugensalz, welches nach der Formel: 3 KaCy, Fe_2Cy_3 zusammengesetzt ist, enthält, dieser Ansicht entsprechend, ein neues dreibasisches Radical, Ferricyan, verbunden mit 3 Aeq. Kalium, ist also Ferricyankalium: Ka_3 (Cy_6Fe_2) oder Ka_3 ($C_{12}N_6Fe_2$), und so kommen in allen, dem Blutlaugensalz ähnlichen Doppelcyanüren, andere neue Radicale vor.

Graham meint, dass man die 3 Aeq. Cyan des Blutlaugensalzes zu 1 Aeq. eines mit Cyan gleich zusammengesetzten, aber durch Polymerie verschiedenen neuen dreibasischen Radicals, dem Prussin oder Prussian, vereinigen, das Salz also zu Prussian-Eisenkalium machen könne: $\left.\begin{matrix}Ka_2\\Fe\end{matrix}\right\} C_6N_3$, und Berzelius spricht sich dahin aus, dass das Eisencyanür als Paarling mit dem Kaliumcyanür verbunden sei, und als Paarling in alle Niederschläge eingeht. Das Blutlaugensalz ist darin: 2KaCy⌒FeCy, die Wasserstoffverbindung: 2HCy⌒FeCy. Bei dem Eisen (Blutlaugensalz) wird dieser interessante Gegenstand weiter besprochen werden.

Nitroprusside. L. Gmelin machte die Beobachtung, dass die kaffeebraune Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz entsteht, durch Zusatz von Schwefelalkalimetallen eine prächtige purpurne oder blaue Färbung annimmt. Diese interessante und charakteristische Reaction veranlasste Playfair, sich mit dem Gegenstande zu beschäftigen (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 74, S. 317), und er fand, dass dieselbe einer eigenthümlichen Classe von Verbindungen angehöre, welche er Nitroprussidverbindungen nannte. Das Nitroprussid ist nach ihm ein zusammengesetztes Radical, welches mit den Metallen Salze, mit Wasserstoff eine Wasserstoffsäure bildet, also ein Halogen, ein Salzbilder, welcher die Elemente des Cyans, Eisen, Stickstoff und Sauerstoff enthält (siehe unten).

Um zunächst eine Lösung von Nitroprussidkalium oder Nitroprussidnatrium zu erhalten, die den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Nitroprussidverbindungen abgiebt, verfährt man am besten auf folgende Weise. Käufliche Salpetersäure wird mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit gepulvertem Blutlaugensalz in dem Verhältnisse zusammengebracht, dass auf 100 Thle. Blutlaugensalz so viel Säure kommt, als zur Neutralisation von 63 Thln. kohlensaurem Natron erforderlich ist (auf 2 Aeq. Blutlaugensalz 5 Aeq. Salpetersäurehydrat). Diese Säuremenge hat die grösste Ausbeute gegeben, aber es ist bemerkenswerth, dass schon der fünfte Theil derselben zur Umwandlung eines verhältnissmässig viel beträchtlicheren Theils des Blutlaugensalzes ausreicht. Die ganze Säuremenge wird auf Einmal zu dem Blutlaugensalz gegeben, wobei die Mischung ein milchiges Ansehen annimmt; bald löst sich das Salz mit kaffeebrauner Farbe und es entweicht eine reichliche Menge Gas, welches, nach Playfair, aus Cyangas, Kohlensäuregas und Stickstoffgas besteht. Nach vollendeter Auflösung setzt man die Flüssigkeit in einem Kolben der Wärme des Wasserbades aus, wobei die Gasentwickelung fortdauert. Nach einiger Zeit entsteht mit Eisenvitriol nicht mehr ein blauer Niederschlag, sondern ein Niederschlag von dunkelgrüner oder bläulicher Farbe, als Beweis, dass das aus dem gelben Blutlaugensalze (Kaliumeisencyanür) anfangs gebildete rothe Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanid) völlig zersetzt ist. Man entfernt jetzt das Feuer und lässt die Lösung abkühlen, wobei reichliche Mengen von Salpeter auskrystallisiren, immer gemengt mit mehr oder weniger einer eigenthümlichen weissen Substanz. Die dunkelbraune, kaffeefarbige Lauge wird hierauf mit kohlensaurem Natron oder Kali neutralisirt, die neutrale Lösung gekocht, wobei ein grüner oder brauner Niederschlag sich ausscheidet (sie enthält nämlich ein Eisenoxydsalz) und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit ist rubinroth und enthält neben Salpetersäure-Salz nur Nitroprussidsalz. Sie giebt die folgenden, die Nitroprusside charakterisirenden Reactionen:

Alkalimetallsulfurete färben sie prächtig purpurn.

Schwefelwasserstoff fällt daraus Berlinerblau, und es entstehen ein Ferrocyanmetall und eine eigenthümliche Verbindung.

Basische Bleisalze erzeugen darin einen weissen Niederschlag.

Zinksalze fällen einen helllachsfarbigen Niederschlag.

Kupfersalze bringen einen hellgrünen Niederschlag hervor.

Nickelsalze erzeugen einen schmutzig weissen Niederschlag.

Kobaltsalze fällen einen fleischfarbenen Niederschlag.

Eisenoxydulsalze bringen einen lachsfarbenen Niederschlag hervor.

Silbersalze erzeugen einen fleischfarbenen oder röthlichgelben Niederschlag.

Aetzende Alkalien färben sie gelbroth und zersetzen sie beim Kochen.

Man kann aus der Lösung das Salpetersäure-Salz und das Nitroprussidsalz durch Krystallisation trennen und besonders das Natronsalz scheidet sich beim Eindampfen der Lösung im Sandbade in schönen Krystallen aus, aber es ist am besten aus derselben durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zuerst Nitroprussidkupfer zu fällen, dasselbe auszuwaschen und durch Lösungen von kohlensauren oder ätzenden Alkalien zu zersetzen, wobei man sich indess, wenn man ätzende Alkalien anwendet, sehr vor einem Ueberschusse derselben zu hüten hat. Man thut am besten, etwas Kupfersalz unzersetzt zu lassen. Die so entstehenden Lösungen von Nitroprussidnatrium oder Nitroprussidkalium werden in gelinder Wärme verdampft, um die Salze krystallisirt zu erhalten. Das Kaliumsalz krystallisirt schwierig, weil es sehr löslich, das Natriumsalz aber wird leicht in prächtig rubinrothen Krystallen erhalten. Die Salze der übrigen Metalle, deren Basen löslich sind, z. B. das Bariumsalz, Calciumsalz etc., lassen sich ebenfalls aus dem Kupfersalze wie das Kaliumsalz und Natriumsalz gewinnen, das Bariumsalz also durch Aetzbaryt, das Kalksalz durch Kalkmilch etc. und anstatt des Kupfersalzes kann auch das Eisensalz genommen werden.

Einige Nitroprussidsalze sind sehr beständig und erleiden in Lösungen, weder durch die Luft noch durch die Einwirkung von Wärme eine Veränderung. Andere dagegen, so das Barium-, Calcium- und Ammonium-Salz zersetzen sich in der Kälte nach längerer Zeit, in der Wärme sehr schnell. Die wichtigsten Reactionen der Lösungen sind oben mitgetheilt worden. Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure werden die Salze vollständig zerstört; während der Einwirkung bemerkt man die eigenthümliche Purpurfärbung, welche lösliche Schwefelmetalle hervorbringen. Ein Strom Chlorgas bewirkt keine Veränderung in der Lösung der Salze. Berlinerblau löst sich in manchen Salzen zu einer schön blauen Flüssigkeit auf. Alkalien zersetzen die löslichen Salze, es scheidet sich Eisenoxyd aus, es entstehen Ferrocyanmetall und Salpetrigsäure-Salz und Stickstoff entweicht.

Zerlegt man das Silbersalz durch eine äquivalente Menge Salzsäure oder fällt man aus der Lösung des Barytsalzes vorsichtig den Baryt durch

Schwefelsäure aus, so resultirt eine dunkelrothe, stark saure Flüssigkeit, welche die Wasserstoffverbindung, die Nitroprussidwasserstoffsäure enthält. Durch Verdampfen im Vacuo kann man aus der Lösung dunkelrothe zerfliessliche Krystalle gewinnen, aber wegen der Leichtzersetzbarkeit der Verbindung sind sie immer mit einem fremden Körper gemengt. Leitet man in die erwärmte Lösung des Wasserstoffeisencyanürs (der Ferrocyanwasserstoffsäure) Stickstoffoxyd, so entsteht zuerst eine Lösung von Wasserstoffeisencyanid (Ferricyanwasserstoffsäure): $4\,(2\,HCy,\,FeCy)$ und NO_2 geben: $2\,(3\,HCy,\,Fe_2\,Cy_3)$ und $2\,HO$ und N, und schliesslich enthält die Lösung Nitroprussidwasserstoffsäure, bringt sie nämlich mit Eisenoxydulsalzlösung nicht mehr einen berlinerblauen, sondern einen hell lachsfarbenen Niederschlag hervor. Auf eine mit Salzsäure angesäuerte erwärmte Lösung von Blutlaugensalz wirkt das Stickstoffoxydgas in gleicher Weise.

Die chemische Constitution der Nitroprussidverbindungen ist noch so gut wie völlig im Dunkeln. Durch die Analysen der Salze wurde Playfair zu der allgemeinen sehr unwahrscheinlichen Formel $R_5\,(Fe_5\,C_{24}N_{15}O_3)$ geführt *). Setzt man in derselben C_{25} anstatt C_{24}, so verwandelt sie sich in die einfache Formel $R_2\,(Fe_2\,C_{10}\,N_6\,O,)$ in welcher $Fe_2\,C_{10}\,N_6\,O$ die Zusammensetzung des Nitroprussids, des Salzbilders, ausdrückt. Das Nitroprussid enthält hiernach 2 Aeq. Eisen und die Elemente von 5 Aeq. Cyan und 1 Aeq. Stickstoffoxydul. Man hat deshalb die Formel geschrieben: $Fe_2\,\frac{Cy_5}{NO}$, in welcher NO als Stellvertreter für Cy erscheint. Das Natriumnitroprussianid entspricht dann der Formel: $2\,Na,\,Fe_2\,\frac{Cy_5}{NO} + 4HO$. Die Formel: $2\,NaCy,\,Fe_2Cy_3,\,NO + 4\,HO$ lässt gar nicht erkennen, welche Function NO in dem Salze hat. Es ist überhaupt sehr zweifelhaft, ob wirklich NO darin enthalten (Vergleiche Playfair u. a. a. O.; Kyd, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 74, S. 340; Rammelsberg, Pogg. Annalen Bd. 87, S. 107; Overbeck, ebendaselbst S. 110).

Die interessanteste Reaction der löslichen Nitroprussidverbindungen ist ohne Frage die prächtige Purpurfärbung, welche sie mit löslichen Schwefelmetallen geben. Das Nitroprussidnatrium ist deshalb zu einem höchst empfindlichen Reagens auf alkalische Sulfurete und Schwefelverbindungen im Allgemeinen geworden (Seite 284). Die Färbung ist höchst unbeständig, aber die Substanz, durch welche sie hervorgebracht wird, lässt sich in fester Form erhalten, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium mit dem 5 bis 6fachen Volumen Alkohol vermischt, hierzu eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelnatrium giebt, die niederfallenden öligen Tropfen wiederholt mit Alkohol abwäscht und so rasch als möglich im Vacuo trocknet. Es bleibt eine blaue

*) R_5 = 5 Aeq. Radical, Metall oder Wasserstoff.

Masse oft auch ein schmutzig grünes Pulver zurück, die sich in Wasser unter purpurblauer Färbung auflöst (Playfair a. a. O. S. 337).

Cyan und Sauerstoff. Wenn auf der einen Seite die Vergleichung der Cyanmetalle mit den Chlor-, Brom- und Jodmetallen und der Cyanwasserstoffsäure mit der Chlorwasserstoffsäure ganz ungezwungen zu dem Schlusse führt, dass das Cyan ein dem Chlor, Brom und Jod analoges, nur zusammengesetztes, Radical sei, so stellt sich auf der anderen Seite, bei Betrachtung der Oxydationsreihe des Cyans und der Oxydationsreihen des Chlors, Broms und Jods so wenig Aehnlichkeit heraus, dass eine Vergleichung derselben fast unstatthaft erscheint. Es ist nämlich nur eine einzige Sauerstoffverbindung gekannt, welche man mit Sicherheit als eine Sauerstoffsäure des Cyans ansprechen kann; ihre Formel ist CyO, sie ist daher der unterchlorigen Säure ClO proportional; sie wird indess Cyansäure genannt. Die den höheren Oxydationsstufen des Chlors, Broms und Jods entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Cyans fehlen also ganz, und man muss glauben, dass die Oxydirbarkeit des Kohlenstoffs der Bildung solcher sauerstoffreichen Verbindungen im Wege steht, wenn man nicht annehmen will, dass das Cyan gegen Sauerstoff einen ganz anderen chemischen Charakter offenbare als gegen die Metalle und gegen Wasserstoff.

Cyansäure.

Formel: CyO oder C_2NO ($^{v}Cy_2O$ oder $C_2{}^{v}N_2O$); Aequivalent: 34 oder 425. — In 100: Cyan 76,5, Sauerstoff 23,5 oder: Kohlenstoff 35,3, Stickstoff 41,2, Sauerstoff 23,5.

Die Cyansäure ist von Wöhler entdeckt und, zum Theil in Gemeinschaft mit Liebig, untersucht worden.

Eben so wenig als die übrigen Salzbilder lässt sich das Cyan direct mit Sauerstoff zu freier Cyansäure vereinigen; die Säure kann nur auf indirectem Wege in Verbindung mit Basen oder mit basischem Wasser, als Hydrat, erhalten werden; im isolirten, wasserfreien Zustande ist sie unbekannt.

Schon oben Seite 781 ist angegeben worden, dass das Cyan auf die Lösungen der feuerbeständigen Alkalien und der alkalischen Erden wie das Chlor u. s. w. einwirke, nämlich die Bildung von Cyanmetall und Cyansäure-Salz veranlasse (2 Cy und 2 MO geben M Cy und MO, CyO), dass aber die Lösungen sich gelb, dann braun färben, in Folge der Zersetzung von Cyan. Auf gleiche Weise entsteht ein Gemenge von Cyanmetall und Cyansäure-Salz, wenn man wasserfreies kohlensaures Alkali in Cyangas oder mit in der Hitze zersetzbaren Cyanmetallen, z. B. Cyanquecksilber, bis zum schwachen Glühen erhitzt.

Schmelzende Cyan-Alkalimetalle nehmen aus der Luft begierig Sauerstoff auf und es bildet sich Cyansäure-Salz, indem sowohl das Metall als auch das Cyan oxydirt werden. Vollständiger und bequemer

wird diese Oxydation durch Zusammenschmelzen oder Erhitzen der genannten Cyanmetalle mit verschiedenen oxydirenden Körpern (Salpeter, Mangansuperoxyd) und reducirbaren Metalloxyden (Bleioxyd) bewerkstelligt, was den vortheilhaftesten Weg zur Bereitung der cyansauren Alkalien abgiebt. Erhält man z. B. ein Gemenge aus 6 Thln. vollkommen entwässertem Blutlaugensalz, 2 Thln. völlig trocknem kohlensaurem Kali und 8 Thln. sehr fein zerriebenem Braunstein einige Zeit lang in gelinder Glühhitze, bis eine Probe mit Eisenoxydsalzen nicht mehr Berlinerblau giebt, und behandelt man die entstandene schwarze Masse mit siedendem Weingeist von 80 Proc., so bekommt man eine reichliche Krystallisation von cyansaurem Kali (Wöhler). Eben so leicht gewinnt man dies Salz, wenn man zu schmelzendem rohem Cyankalium — das durch Schmelzen von 8 Thln. entwässertem Blutlaugensalz mit 3 Thln. trocknem kohlensaurem Kali und Abgiessen des Flüssigen von dem reducirten Eisen bereitet wurde — nach und nach kleine Antheile Bleiglätte (etwas über das dreifache Gewicht) zusetzt und die geschmolzene Masse mit heissem Weingeist auszieht (Liebig, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 41, S. 289). Die erhaltenen Krystalle von cyansaurem Kali müssen einigemal mit Weingeist abgewaschen, dann rasch im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden (siehe cyansaures Kali).

Trägt man in schmelzendes Kalihydrat so lange Melam, Ammelin oder Ammelid, als es davon noch aufnimmt, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu reinem cyansaurem Kali (Liebig).

Aus den Cyansäure-Salzen mit Hülfe einer stärkeren Säure die wässerige Cyansäure darzustellen, gelingt nicht. Giebt man zu der Lösung eines Cyansäure-Salzes eine Säure, oder übergiesst man ein unlösliches Cyansäure-Salz mit einer verdünnten Säure, so entweicht Kohlensäure gerade so, als wenn man ein Kohlensäure-Salz mit einer stärkeren Säure zusammengebracht hätte und in der Flüssigkeit findet sich Ammoniak. Die durch die Säure frei gemachte Cyansäure zerfällt nämlich in Kohlensäure und Ammoniak:

$$C_2NO \text{ und } 3\,HO \text{ geben } 2\,CO_2 \text{ und } H_3N.$$

Von einem Antheile der Säure, welcher der Zersetzung entgeht, besitzt das entweichende Kohlensäuregas einen stechenden, dem eines Gemenges aus schwefliger Säure und Essigsäure ähnlichen Geruch.

Eben so wenig hat es glücken wollen, aus einem wasserfreien Cyansäure-Salz mit Hülfe einer trockenen Wasserstoffsäure das Cyansäurehydrat darzustellen. Als Wöhler cyansaures Kali in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffsäuregases erhitzte, resultirte eine farblose Flüssigkeit, deren Zusammensetzung sich durch die Formel: C_2NO, HO, HCl ausdrücken liess (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 45, S. 357).

Es giebt bis jetzt nur einen einzigen Weg, auf dem das Cyansäurehydrat rein erhalten werden kann, nämlich durch Erhitzen der Cya-

nursäure. Diese Säure hat im verwitterten Zustande dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cyansäurehydrat und setzt sich bei einer gewissen Temperatur in diese um:

$$3\,HO,\ C_6N_3O_3 \text{ giebt } 3\,(HO, C_2NO) \text{ Liebig.}$$

$$2\,HO,\ C_6N_3HO_4 \text{ giebt } 3\,(HO, C_2NO) \text{ Wöhler.}$$

Man füllt verwitterte und gut ausgetrocknete Cyanursäure (siehe diese) in eine Retorte mit langem und möglichst engem Halse und erhitzt nach und nach, zuletzt bis zum anfangenden Glühen. Das Cyansäurehydrat sammelt sich in der Vorlage, welche bis hoch hinauf, damit auch der Hals der Retorte möglichst kalt erhalten werde, mit einem Gemenge aus Kochsalz und Schnee umgeben ist, als eine farblose Flüssigkeit an, gewöhnlich etwas unklar von ausgeschiedenem Cyamelid (siehe unten). In dem Retortenhalse findet man meistens ein Sublimat von Cyanursäure und Cyamelid (Liebig und Wöhler).

Das so erhaltene Cyansäurehydrat: HO, CyO oder HO, C_2NO, ist ein farbloses dünnes Liquidum von höchst durchdringendem stechendem, der concentrirten Essigsäure ähnlichem Geruch. Der kleinste Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt augenblicklich unter heftigen Schmerzen eine weisse Blase; es ist deshalb mindestens eben so gefährhlich zu handhaben, wie die concentrirte Flusssäure. Es scheint sehr flüchtig zu sein und sich mit anderen Gasen gemengt lange gasförmig zu erhalten. Der Dampf reagirt stark sauer, reizt die Augen zu Thränen und verursacht auf der Haut heftiges Beissen; er lässt sich nicht entzünden.

Die interessanteste und bemerkenswertheste Eigenschaft des Cyansäurehydrats ist die geringe Beständigkeit. Nimmt man die Vorlage, in welcher dasselbe verdichtet wurde, aus der Kältemischung, so trübt es sich milchig, sobald es auf die gewöhnliche Lufttemperatur kommt, fängt dann an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend und es entstehen nun in der breiförmigen Masse Explosionen, wodurch dieselbe umhergeschleudert wird und man das Zerspringen des Gefässes befürchtet. Als Rückstand bleibt eine trockene schneeweise geruchlose Substanz, welche gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Cyansäurehydrat hat, also nur in Folge einer Umsetzung der Atome entstanden ist. In der That tritt dabei kein anderer Körper auf. Bei 0° erfolgt diese Umsetzung langsamer und ohne Explosionen, und das Umsetzungsproduct erscheint dann als eine harte, amorphe, porzellanartige Masse.

Liebig und Wöhler nannten das Umsetzungsproduct zuerst unlösliche Cyanursäure, gaben ihm aber später den Namen Cyamelid (HN, C_2O_2; Oxalimid). Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Mit heisser concentrirter Schwefelsäure bildet es unter Mitwirkung von Wasser: Kohlensäure und Ammoniak. Von Kalilauge wird es unter Entwickelung von Ammoniak zu cyansaurem und cyanursaurem Kali aufgelöst. Beim Erhitzen in einer Retorte setzen

sich die Atome von Neuem zu Cyansäurehydrat um, welches in die erkältete Vorlage überdestillirt, so dass man also in kurzer Zeit Cyamelid in Cyansäurehydrat und dieses wieder in Cyamelid sich verwandeln sehen kann.

Reibt man gleiche Theile cyansaures Kali und krystallisirte Oxalsäure unter gelindem Erwärmen zusammen, so entsteht momentan Cyansäurehydrat, aber die anfänglich breiige Masse erstarrt bald zu einem Gemenge von Cyamelid und oxalsaurem Kali, aus welchem letzteres leicht durch Wasser entfernt werden kann.

Durch Wasser wird das Cyansäurehydrat auf schon oben erwähnte Weise zerlegt. Lässt man den Dampf des Cyansäurehydrats zu Eis oder Schnee treten, so schmelzen diese rasch, indem eine concentrirte Lösung des Hydrats sich bildet, aber diese giebt sehr bald Kohlensäuregas unter Aufbrausen aus und es bleibt eine Lösung von kohlensaurem und cyansaurem Ammoniak zurück. Gleichzeitig entsteht auch Cyamelid und zwar um so mehr, je weniger Wasser vorhanden ist und da sich das cyansaure Ammoniak, beim Verdampfen seiner Lösung, durch Umsetzung der Elemente, in Harnstoff verwandelt, so erhält man diesen beim Verdampfen statt jenes Salzes.

Cyansäure-Salze. Die Unbeständigkeit der wässerigen Cyansäure macht meistentheils die directe Darstellung der Cyansäure-Salze unausführbar; ein basisches Ammoniaksalz (Ammoniumoxydsalz) lässt sich indess durch Zusammenbringen von Säuredampf und Ammoniakgas erhalten. Die Gewinnung des Kalisalzes ist oben ausführlich besprochen worden und es hat das dort Gesagte natürlich auch für das Natronsalz Geltung. Die schwerlöslichen oder unlöslichen Salze (Silbersalz, Bleisalz) können durch wechselseitige Zersetzung dargestellt werden.

Wie sich aus der Art und Weise der Darstellung ergiebt, ertragen die Salze der feuerbeständigen Alkalien — und so auch die der alkalischen Erden — bei Ausschluss von Wasser eine hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; die wässerigen Lösungen derselben zersetzen sich aber sehr bald, es entstehen zweifach kohlensaure Alkalien und Ammoniak entweicht. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt, wie vorhin gesagt, beim Verdampfen Harnstoff.

Im Allgemeinen sind die Cyansäure-Salze leicht erkennbar an der Eigenschaft, auf Zusatz einer Säure Kohlensäuregas auszugeben, das den charakteristischen Geruch der Cyansäure besitzt und ein Ammoniaksalz zu hinterlassen, worin das Ammoniak durch Kalilauge bekanntlich leicht nachgewiesen werden kann. Ein Salz, welches kein Ammoniak enthält, auf Zusatz einer stärkeren Säure aufbraust, wie ein Kohlensäure-Salz, und dabei eine ammoniakhaltige Flüssigkeit giebt, ist ein Cyansäure-Salz.

Das Aequivalent der Cyansäure lässt sich aus der leicht zu ermittelnden Zusammensetzung des cyansauren Silberoxyds berechnen. Die Zusammensetzung der Säure wird durch eine Elementaranalyse des Sil-

bersalzes, wie die eines anderen stickstoffhaltigen organischen Körpers, gefunden.

Knallsäure.

Durch eine ausgezeichnete und gefahrvolle Untersuchung ermittelten Gay-Lussac und Liebig im Jahre 1823, dass die unter den Namen Howard's Knallquecksilber und Brugnatelli's Knallsilber bekannten, äusserst heftig explosiven Körper, Verbindungen einer eigenthümlichen Säure resp. mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd seien. Sie fanden, dass diese Säure nicht abgeschieden werden könne, sich aber wohl von den genannten beiden Metalloxyden auf andere Metalloxyde übertragen lasse, und dass ihre procentische Zusammensetzung in den Salzen der Formel: C_2NO, also einer Verbindung von 1 Aeq. Cyan und 1 Aeq. Sauerstoff entspreche. Sie gaben ihr indess nicht den Namen Cyansäure, sondern nannten sie Knallsäure, von der so sehr charakteristischen Eigenschaft ihrer Salze, durch Temperaturerhöhung, Druck oder Stoss äusserst leicht und mit der grössten Heftigkeit zu explodiren.

Als später Wöhler die im Vorhergehenden abgehandelte Säure, die Cyansäure, entdeckte, dieselbe als eine Verbindung von 1 Aeq. Cyan und 1 Aeq. Sauerstoff ansprach und zeigte, dass ihre Salze von denen der Knallsäure-Salze sehr abweichende Eigenschaften besässen, dass ihnen namentlich die Fähigkeit zu explodiren abgehe, glaubte man eher einen Irrthum in der Analyse auf der einen oder anderen Seite annehmen zu müssen, als entschieden aussprechen zu dürfen, dass Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung doch mit ganz verschiedenen Eigenschaften begabt sein könnten. So kam es, dass von Einigen die Cyansäure Wöhler's für die sauerstoffärmere Säure gehalten und cyanige Säure (Cy_2O_2) genannt wurde, während Andere im Gegentheil in der Knallsäure eine geringere Menge von Sauerstoff vermutheten.

Jetzt is es unzweifelhaft erwiesen, dass beide Säuren, die Knallsäure und die Cyansäure, Salze geben können, welche bei völlig gleicher procentischer Zusammensetzung doch als ganz verschiedene sich darstellen. So enthalten das knallsaure Silberoxyd und das cyansaure Silberoxyd, — von denen jenes durch Erhitzen unter der heftigsten Explosion, dieses zwar unter Feuererscheinung, aber ruhig, zerlegt wird —, die Elemente: Silber, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff genau in demselben Gewichtsverhältnisse. Ein höchst interessantes Beispiel von Isomerie! Von den Bemühungen, die Isomerie durch Polymerie, das ist durch Verschiedenheit der absoluten Anzahl der Atome in dem Aequivalente oder durch Metamerie, das ist durch Verschiedenheit der Gruppirung der Atome zu erklären, wird weiter unten die Rede sein.

Das knallsaure Quecksilberoxyd und Silberoxyd bilden den Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Verbindungen der Knallsäure. Wenn man 1 Theil reines Silber oder $1^2/_3$ Thle. reines Quecksilber in 20 Thln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 specif. Gew. auflöst,

die Auflösung mit 27 Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gew. vermischt und das Gemisch gelinde erwärmt, so beginnt sehr bald eine heftige, durch Entfernung von der warmen Stelle und allmäligen Zusatz von Weingeist zu mildernde Reaction und es scheiden sich beim Erkalten Krystalle von knallsaurem Quecksilberoxyd oder Silberoxyd aus, welche, nach Entfernung der anhängenden sauren Flüssigkeit durch Abwaschen, aus einer heiss bereiteten wässerigen Lösung umkrystallisirt werden, um sie rein zu erhalten. Das Speciellere über die Darstellung der beiden Salze wird beim Quecksilber und Silber gegeben werden, nur dies mag hier noch gesagt sein, dass dieselben mit der äussersten Vorsicht gehandhabt und niemals, auch nicht im feuchten Zustande oder unter einer Flüssigkeit, mit einem harten Körper berührt werden dürfen, weil sie dabei äusserst leicht und auf furchtbare Weise explodiren.

Die Reaction, durch welche unter den angeführten Umständen die Bildung von Knallsäure zu Stande kommt, ist ziemlich complicirt. Die Salpetersäure liefert zunächst bei ihrer Einwirkung auf den Alkohol: Aldehyd und Oxalsäure, auch wohl Kohlensäure, also Oxydationsproducte, indem sie selbst zu salpetriger Säure reducirt wird (oder vielleicht zu Stickstoffoxyd, welches dann durch Einwirkung auf die Salpetersäure die Entstehung von salpetriger Säure veranlasst), die so entstandene salpetrige Säure giebt dann mit den Elementen des Alkohols, unter Ausscheidung von Wasser, Knallsäure, welche sofort an das Metalloxyd tritt. Die Wirkung der salpetrigen Säure auf den Alkohol lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen.

Salpetrige Säure.		Alkohol.		Knallsäure.		Wasser.
$2 NO_3$	und	$C_4H_6O_2$	geben:	$2 C_2NO$	und	$6 HO$.

Dass in der That die Knallsäure auf diese Weise entsteht, beweist ein interessanter Versuch Liebig's. Man erhält nämlich nach demselben augenblicklich einen Niederschlag von knallsaurem Silberoxyd, wenn man in eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol, Salpetrigsäuredampf oder Untersalpetrigsäuredampf ($2 NO_4 = NO_5$ und NO_3) leitet, und dabei kommt die Flüssigkeit nicht ins Sieden und entwickelt sich kein Gas. Die brennbaren Dämpfe (Aldehyd- und Aether-Dämpfe), welche bei der oben erwähnten Art und Weise der Bereitung der Knallsäure-Salze in so reichlicher Menge auftreten, sind deshalb die Folge der besprochenen Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol.

Wie schon gesagt, lässt sich die Knallsäure des Quecksilberoxyd- und Silberoxyd-Salzes auf manche andere Oxyde übertragen. Bringt man nämlich in die Lösung der genannten Salze metallisches Kupfer oder Zink oder Eisen, so werden durch diese Metalle das Quecksilber und Silber vollständig abgeschieden und es resultiren Kupfer-, Zink- oder Eisensalze, welche sämmtlich weit leichter löslich sind als das Quecksilberoxyd- und Silberoxyd-Salz. Alkalische Basen, z. B. Kali, Baryt, scheiden aber aus den Auflösungen aller dieser Metallsalze nicht die

ganze Menge des Metalls als Oxyd ab, sondern nur die Hälfte, indem Salze (Doppelsalze) entstehen, worin zwei verschiedene Basen, das Metalloxyd und die alkalische Base, enthalten sind (z. B. knallsaures Silberoxyd-Kali,-Baryt), ja selbst Chlorüre, z. B. Chlorkalium und Chlorbarium fällen aus dem Silbersalze nur die Hälfte des Silbers als Chlorsilber, indem sich Salze der erwähnten Zusammensetzung bilden. Unter gewissen Umständen erhält man Salze dieser Art, in denen das Aequivalent alkalischer Base durch basisches Wasser vertreten ist (saure Salze). Salze der Knallsäure, worin nur eine alkalische Base allein enthalten ist, lassen sich nur, und zwar auch nur in Lösung, durch Ausfällen des Silbers aus dem betreffenden Silberdoppelsalze, mittelst des betreffenden alkalischen Sulfurets erhalten. Aus knallsaurem Silberoxyd-Kali kann auf diese Weise z. B. mit Hülfe von Kaliumsulfuret eine Lösung von knallsaurem Kali gewonnen werden.

Eben so wenig, wie die Cyansäure, lässt sich die Knallsäure aus ihren Salzen durch Säuren abscheiden, und es ist auch noch nicht möglich gewesen, auf irgend eine andere Weise die Säure wasserfrei oder als Hydrat darzustellen. Versucht man die Säure von den Basen durch eine stärkere Säure zu trennen, so wird dieselbe sogleich zerlegt, aber es treten nicht Kohlensäure und Ammoniak als Zersetzungsproducte auf, wie es bei der Zersetzung der Cyansäure-Salze der Fall ist, sondern es entstehen Blausäure, Ammoniak und complicirtere Producte, in welche die Elemente der angewandten Säure eingehen. So liefert Chlorwasserstoffsäure, wenn sie zur Zersetzung des knallsauren Silberoxyds angewandt wird, neben Cyanwasserstoffsäure eine chlorhaltige Verbindung (Liebig's Chlorcyanwasserstoffsäure; vielleicht: $C_2NH_2Cl_5$; — $2\,AgO$, C_2NO und $7\,HCl$ können geben: HC_2N und $C_2N\,H_2\,Cl_5$ und $4\,HO$ und $2\,Ag\,Cl$).

Bringt man zu der Lösung des Doppelsalzes aus Knallsäure, Silberoxyd und Kali oder Baryt, Salpetersäure in passender Menge, so wird von dieser Säure die alkalische Base in Auspruch genommen, ihr Hydratwasser tritt an die Stelle derselben und es scheidet sich ein schwerlösliches Doppelsalz aus Knallsäure, Silberoxyd und Wasser, das ist saures knallsaures Silberoxyd in Krystallen aus. Es ist wahrscheinlich, dass auf diesem Wege noch andere schwerlösliche und leicht in Krystallen anschiessende saure Salze hervorgebracht werden können. Die Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit des sauren Silbersalzes scheint nämlich die Ursache zu sein, dass dasselbe der Zersetzung durch etwa überschüssig vorhandene Säure entgeht, so wie auch selbst die Möglickeit der Bildung der neutralen Salze von Quecksilberoxyd und Silberoxyd auf oben gezeigtem Wege, also in einer sehr sauren Flüssigkeit, durch die Schwerlöslichkeit dieser Salze bedingt sein dürfte. Bringt man nämlich die sauren Salpetersäure-Lösungen derjenigen Metalle, deren Oxyde leichtlösliche Knallsäure-Salze geben, z. B. des Kupfers, Zinks, mit Weingeist auf angegebene Weise zusammen, so entstehen nie Knallsäure-Salze.

Edmund Davy wollte eine verdünnte Auflösung der Knallsäure auf folgendem Wege erhalten haben. Er fällte aus dem Quecksilberoxydulsalze das Quecksilber durch metallisches Zink, versetzte die Lösung des so entstandenen Zinkoxydsalzes mit Barythydrat, um das Zinkoxyd zu entfernen, und fällte aus dem Barytsalze den Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure. Es wurde so eine Flüssigkeit von starkem, an Cyanwasserstoffsäure erinnerndem Geruch und süsslichem, hintennach stechenden und zusammenziehenden Geschmack erhalten. Fehling hat durch directe Versuche dargethan, was man schon aus dem oben mitgetheilten Verhalten der knallsauren Metalloxyde gegen alkalische Basen entnehmen kann, dass diese Flüssigkeit keineswegs eine Auflösung von Knallsäure, sondern eine Auflösung von saurem knallsauren Zinkoxyd darstellt, aus welcher Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefelzink in reichlicher Menge abscheidet. Das Barythydrat hat also das Zinksalz nur zur Hälfte zersetzt, und was Davy für die Lösung des reinen Barytsalzes nahm, war eine Lösung von knallsaurem Zinkoxyd-Baryt.

Wenn wir für Betrachtungen über die Constitution der Knallsäure die Eigenschaften der Cyansäure-Salze und der Knallsäure-Salze ins Auge fassen, so stellen sich etwa die folgenden Verschiedenheiten heraus:

Die auflöslichen Cyansäure-Salze der alkalischen Basen werden durch Wasser zersetzt, indem die Cyansäure mit den Elementen des Wassers Ammoniak und Kohlensäure giebt (Seite 813); die Knallsäure-Salze erleiden diese Zersetzung nicht.

Weder die Cyansäure noch die Knallsäure können unzersetzt durch stärkere Säuren aus den Salzen abgeschieden werden, aber die Zersetzungsproducte sind sehr verschieden; die Cyansäure giebt nämlich, unter Beitritt der Elemente des Wassers: Kohlensäure und Ammoniak (S. 811), während die Knallsäure neben Cyanwasserstoffsäure Producte giebt, in denen die Elemente der angewandten Säuren enthalten sind (siehe oben).

Aus den Lösungen der cyansauren Metalloxyde (Silbersalz, Bleisalz) fällen alkalische Basen das Metalloxyd vollständig, aus den Lösungen der knallsauren Metalloxyde (Silbersalz, Zinksalz) wird durch die alkalischen Basen nur die Hälfte des Metalloxyds abgeschieden, indem Doppelsalze entstehen (siehe oben).

Viele Knallsäure-Salze werden durch Erhitzen, durch Stoss oder Druck, unter der heftigsten Explosion zerlegt, während die entsprechenden Cyansäure-Salze, durch Erhitzen zwar unter Feuererscheinung, aber ohne Explosion zersetzt werden (knallsaures Silberoxyd — cyansaures Silberoxyd). Die Zersetzungsproducte sind in beiden Fällen dieselben. Cyansaures Kali kann selbst Glühhitze ertragen, wie die Art und Weise seiner Darstellung ergiebt (Seite 811).

Die Cyansäure hat keine Neigung, Salze zu bilden, in denen zwei verschiedene Basen enthalten sind, während auf oben besprochene

Weise eine grosse Anzahl von Knallsäure-Salzen dargestellt werden kann, worin zwei verschiedene Basen vorkommen.

Die Existenz dieser letzten Klasse von Salzen der Knallsäure, der Salze mit zwei Basen, einem Metalloxyde und einer alkalischen Base, hat Liebig veranlasst, die Knallsäure für eine zweibasische Säure zu nehmen, das heisst für eine Säure, welche in ihren neutralen Salzen 2 Aeq. einer nach der Formel: RO zusammengesetzten Base neutralisirt. Sie bekommt dann die Formel: $C_4N_2O_2$ oder wenn man will: Cy_2O_2 und ihr Aequivalent wiegt doppelt so viel als das der Cyansäure, welche eine einbasische Säure ist. Die allgemeine Formel für ihre neutralen Salze ist; $2RO, C_4N_2O_2$. Das Silberoxyd- und Zinkoxyd-Salz sind z. B. $2AgO, C_4N_2O_2$ und $2ZnO, C_4N_2O_2$. Die unter dem Namen Doppelsalze erwähnten Salze mit 1 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. alkalischer Base sind natürlich dann nicht Doppelsalze, sondern ebenfalls einfache neutrale Salze, z. B. $\left.\begin{matrix}AgO\\KaO,\end{matrix}\right\}, C_4N_2O_2$ und eben so sind die als saure Salze namhaft gemachten Salze auch einfache neutrale Salze, in denen HO das eine Aequivalent Base ist z. B.: $\left.\begin{matrix}HO\\AgO,\end{matrix}\right\}, C_4N_2O_2$.

Nach dieser Ansicht von Liebig über die Constitution der Knallsäure und deren Salze muss das bemerkenswerthe Verhalten der alkalischen Basen gegen knallsaure Metalloxyde, das ist die Thatsache, dass die ersteren aus den letzteren nur die Hälfte des darin enthaltenen Metalls als Oxyd fällen, durch die Neigung der Knallsäure, Salze mit zwei verschiedenen Basen zu bilden, erklärt werden.

Es lässt sich indess für dies Verhalten auch noch eine andere Erklärung geben. Dasselbe scheint nämlich dafür zu sprechen, dass in den knallsauren Metalloxyden nur derjenige Antheil des Metalles, welcher durch die alkalischen Basen als Oxyd gefällt werden kann, nämlich die Hälfte, mit Sauerstoff verbunden als Base vorkommt, die andere, nicht fällbare Hälfte aber auf eine ganz andere Weise mit den Elementen der Knallsäure und Sauerstoff verbunden ist.

Berzelius hat von diesem Gesichtspunkte aus, als Vermuthung, eine Ansicht über die Constitution der Knallsäure-Salze ausgesprochen, durch welche zugleich die explosive Eigenschaft dieser Salze eine Erklärung findet. Wird nämlich die Liebig'sche Formel für das Knallsilber: $2AgO, C_4N_2O_2$ auf folgende Weise geschrieben: $AgO, C_4NO_3 \widehat{} AgN$, so erscheint das Salz als eine Verbindung von 1 Aeq. Silberoxyd mit 1 Aeq. einer Säure, welche aus C_4NO_3 besteht und welche AgN, das ist ein Stickstoffsilber, als Paarling enthält. In dem Quecksilber- und Zink-Salze sind auf gleiche Weise Stickstoff-Quecksilber und Stickstoff-Zink als Paarling mit C_4NO_3 verbunden.

Ein Blick auf die Formeln der Salze zeigt dann, weshalb durch die alkalischen Basen nur die Hälfte des Metalls gefällt werden kann, es lassen sich nämlich nur AgO, HgO oder ZnO gegen andere Basen aus-

tauschen, der Paarling geht unverändert in die Verbindung ein. So ist das durch Einwirkung von Kali auf das Silbersalz entstehende Salz: $KaO, C_4NO_3{}^\frown AgN$.

Die Säure des Silbersalzes würde als Hydrat die Formel: $HO, C_4NO_3{}^\frown AgN$, die des Zinksalzes die Formel: $HO, C_4NO_3{}^\frown ZnN$ erhalten und man hätte hiernach so viele verschiedene Arten von Knallsäure, als sich verschiedene Stickstoffmetalle als Paarling mit C_4NO_3 verbinden könnten, z. B. eine Silberknallsäure, eine Quecksilberknallsäure u. s. w.

Der Umstand, dass mehrere der bis jetzt gekannten Stickstoffmetalle, z. B. das Stickstoffquecksilber, die Eigenschaft zu explodiren im hohen Grade besitzen, spricht für diese Ansicht und die Entdeckung der Osman-Osmiumsäure, einer mit Stickstoffosmium gepaarten Osmiumsäure: $OsO_4{}^\frown OsN$, durch Fritzsche, unterstützt dieselbe in hohem Grade. Das osman-osmiumsaure Silberoxyd: $AgO, OsO_4{}^\frown OsN$ verpufft, wie das Knallsilber, durch Erhitzen und durch Schlag äusserst heftig. Fritzsche hat vorgeschlagen, der hypothetischen Säure: C_4NO_3 den Namen Tetransäure zu geben und die mit Stickstoffsilber, Stickstoffquecksilber etc. gepaarten Säuren, resp. Argentantetransäure, Mercurantetransäure etc. zu nennen (Journal für pract. Chemie Bd. 44, S. 150).

Gerhardt und Laurent halten die Knallsäure für die Nitroverbindung der Gruppe: C_4NH_3, für $C_4N\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{NO_4}$. In den Knallsäure-Salzen ist der Wasserstoff dieser Gruppe durch Metalle vertreten; das Knallsilber z. B. ist: $C_4N\genfrac{}{}{0pt}{}{Ag_2}{NO_4}$, das knallsaure Silberoxyd-Kali: $C_4N\genfrac{}{}{0pt}{}{AgKa}{NO_4}$. Da die Nitroverbindungen im Allgemeinen explosive Verbindungen sind, so erklärt sich aus dieser Constitution die Explodirbarkeit der Knallsäure-Salze.

So viel ist gewiss, dass die Explodirbarkeit des Knallsilbers (und Knallquecksilbers) nicht, wenigstens nicht allein, abhängig sein kann von der leichten Reducirbarkeit des Silberoxyds (und Quecksilberoxyds), wie man wohl früher glaubte, denn wäre dies der Fall, so müsste das, dem Knallsilber procentisch genau gleich zusammengesetzte cyansaure Silberoxyd nothwendig mit derselben Heftigkeit explodiren, was doch keineswegs der Fall ist. Jedoch muss bemerkt werden, dass nach Liebig das knallsaure Zinkoxyd und der knallsaure Baryt, wenn man sie bis auf 150° C. erhitzt, sich nur mit Zischen und nicht mit Explosion zersetzen. Nach Berzelius' Ansicht wird der Grad der Explosionsfähigkeit, welchen die verschiedenen Salze der Knallsäure besitzen, von der Explosionsfähigkeit des darin enthaltenen Paarlings abhängig sein. (Kritik der verschiedenen Ansichten über die Constitution der Knallsäure, siehe: Liebig, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 50, S. 430; Fritzsche,

Journal f. pract. Chem. Bd. 44, S. 150; Strecker, im Handwörterbuche der Chemie, Artikel Knallsäure).

Cyanursäure.

Die Cyanursäure ist zuerst von Scheele unter den Producten der trockenen Destillation der Harnsäure beobachtet und unter dem Namen Brenzharnsäure beschrieben worden. Im Jahre 1827 wurde sie von Serullas als Zersetzungsproduct des festen Cyanchlorids durch Wasser erhalten und von ihm für die eigentliche Cyansäure genommen, bis später Wöhler zeigte, dass dieselbe mit der von Scheele erhaltenen Säure identisch sei. Zugleich entdeckte Wöhler die Bildung der Säure beim Erhitzen von Harnstoff (Pogg. Annal. Bd. 15, S. 619) und nachher Liebig ihre Bildung aus Melam, Melamin, Ammelid, Ammelin und aus cyansaurem Kali durch dessen Zersetzung mit Essigsäure (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 10, S. 1). Durch eine von beiden Chemikern gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung wurden ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung genau erforscht und ihr der Name Cyanursäure gegeben, der von Harnstoff (*urea*) und Cyan abgeleitet ist (Pogg. Ann. Bd. 20, S. 369).

Die Cyanursäure ist im freien wasserhaltigen Zustande gekannt, sie ist starr, krystallisirbar. Ueber ihre procentische Zusammensetzung in diesem Zustande findet kein Zweifel statt, aber über die Gruppirung der Elemente weichen die Ansichten von Liebig und von Wöhler ab.

Liebig betrachtet die verwitterte Säure, welche gleiche procentische Zusammensetzung hat mit dem Cyansäurehydrat: HO, C_2NO, als $3\,HO, C_6N_3O_3$, das heisst als das Hydrat einer dreibasischen, mit der Cyansäure polymeren Säure, in welchem die 3 Aeq. basisches Wasser gegen 3 Aeq. Metalloxyd ausgetauscht werden können, so dass z. B. das cyanursaure Silberoxyd der Formel: $3\,AgO, C_6N_3O_3$ entspricht, also gleiche procentische Zusammensetzung hat mit dem cyansauren Silberoxyd: AgO, C_2NO und knallsaurem Silberoxyd: $2\,AgO, C_4N_2O_2$ (Annal. der Chem und Pharm. Bd. 26, S. 121).

Wöhler, welcher anfangs die Ansicht von Liebig theilte, ist neuerlichst zu der Ansicht gekommen, dass die verwitterte Säure nicht 3, sondern nur 2 Aeq. basisches Wasser enthalte, dass also die Elemente von 1 Aeq. Wasser zur Constitution der wasserfreien Säure selbst gehören und giebt ihr deshalb die Formel: $2\,HO, C_6N_3HO_4$, nach welcher das erwähnte Silbersalz der Säure nach der Formel: $3\,AgO, C_6N_3HO_4$ zusammengesetzt ist, die sich durch ein Plus von HO von der Liebig'schen Formel unterscheidet (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 62, S. 241).

Am vortheilhaftesten wird die Cyanursäure aus Harnstoff bereitet. Man erhitzt, nach Wöhler, Harnstoff — den man, beiläufig gesagt, aus dem Harne oder durch Verdampfen einer Auflösung von cyansaurem Ammoniak erhält — vorsichtig bis über seinen Schmelzpunkt, so lange

er Ammoniak entwickelt und bis er in eine weisse oder grauweisse trockene Masse verwandelt ist. Diese ist unreine ammoniakhaltige Cyanursäure, welche auf verschiedene Weise gereinigt werden kann. Man löst dieselbe entweder in kochender verdünnter Kalilauge auf, mischt eine kleine Menge unterchlorigsaures Alkali hinzu, versetzt dann die Lösung mit überschüssiger Salzsäure und lässt erkalten, worauf die Cyanursäure in farblosen Krystallen anschiesst; oder man löst die unreine Säure in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis die Lösung entfärbt ist, und hierauf das gleiche Volumen Wasser, wonach dann beim Erkalten farblose Krystalle der Säure sich ausscheiden, welche mit kaltem Wasser abgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Bei beiden Reinigungsmethoden darf man nicht zu viel Chlor und Salpetersäure anwenden und überhaupt die starke Säure nicht zu lange einwirken lassen, weil sonst ein grosser Theil der Cyanursäure zerstört wird (Wöhler, im Handwörterbuche der Chemie, Artikel Cyanursäure).

Die Art und Weise der Entstehung der Cyanursäure aus dem Harnstoff erklärt sich leicht. Der Harnstoff ist nach der empirischen Formel: $C_2N_2H_4O_2$ zusammengesetzt, er enthält also die Elemente von H_3N und C_2NHO_2, das ist, die Elemente von Ammoniak und Cyanursäurehydrat, und 3 Aeq. desselben: $C_6N_6H_{12}O_6$ zerfallen in der That beim Erhitzen in 3 Aeq. Ammoniak: 3 H_3N, und 1 Aeq. Cyanursäurehydrat: 3 HO, $C_6N_3O_3$ (Liebig) oder 2 HO, $C_6N_3HO_4$ (Wöhler).

Wenn man die Verbindung des Harnstoffs mit Chlorwasserstoffsäure, wie sie erhalten wird, wenn man trockenes Chlorwasserstoffsäuregas über gepulverten Harnstoff leitet, in einem Oelbade erhitzt, so wird sie bei 145° C. unter Entwickelung von Salmiak mit Heftigkeit zersetzt, während die Temperatur bis über 200° C. steigt. Löst man dann die bleibende feste Masse in heissem Wasser, so krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten eine grosse Menge schneeweisser Cyanursäure aus, während in der Flüssigkeit Salmiak zurückbleibt. Wie also der reine Harnstoff beim Erhitzen in Cyanursäure und Ammoniak zerfällt, zerfällt der chlorwasserstoffsaure Harnstoff in Cyanursäure und chlorwasserstoffsaures Ammoniak (Chlorammonium, Salmiak). Entfernt man nicht die Masse bei 145° C. aus dem Oelbade, sondern setzt man das Erhitzen fort, bis auf ohngefähr 320° C., so giebt dieselbe bei der Behandlung mit Wasser nicht mehr Cyanursäure, sondern das Cyamelid von Liebig und Wöhler (de Vry, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 61, S. 249). — In ähnlicher Weise entsteht Cyanursäure, wenn man trockenes Chlorgas über geschmolzenen Harnstoff leitet: 3 ($C_2N_2H_4O_2$) und 3 Cl geben: $C_6N_3H_3O_6$ und 2 H_4NCl und HCl und N. (A. Wurtz, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 64, S. 307).

Aus Melam (siehe dies) lässt sich Cyanursäure auf folgendem Wege bereiten. Man löst trockenes Melam in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf, giesst die Auflösung in die 20 bis 30fache Menge

Wasser und erhält diese Flüssigkeit so lange (mehrere Tage) in einer dem Sieden nahen Temperatur, bis eine Probe mit Ammoniak nicht mehr einen weissen Niederschlag (Ammelid) giebt. Man dampft dann zur Krystallisation und reinigt die Krystalle der Säure, wie oben angegeben. 1 Aeq. Melam: $C_{12}N_{11}H_9$ und 12 Aeq. Wasser: 12 HO enthalten die Elemente von 2 Aeq. Cyanursäurehydrat: 2 $(C_6N_3H_3O_6)$ und 5 Aeq. Ammoniak (5 H_3N). Das Melam liefert bei der Auflösung in concentrirter Schwefelsäure, unter Mitwirkung von Wasser, zunächst Ammoniak und Ammelid: $C_{12}N_9H_9O_6$ und letzteres giebt beim Kochen mit der verdünnten Säure: Ammoniak und Cyanursäure, ebenfalls unter Zutritt der Elemente von Wasser.

Digerirt man festes Cyanchlorid (siehe dies) bis zu seiner vollständigen Auflösung mit einer grösseren Menge von Wasser, so zerfällt es in Cyanursäure und Chlorwasserstoffsäure, von denen die letztere grösstentheils beim Abdampfen der Flüssigkeit weggeht, ihre letzten Antheile durch Abwaschen der krystallisirten Cyanursäure mit Wasser entfernt werden können.

Die Umsetzung des erwähnten Cyanchlorids mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure ist für die Constitution der Cyanursäure von Interesse. Aus dem specifischen Gewichte des Dampfes des festen Cyanchlorids lässt sich nämlich mit vieler Sicherheit ableiten, dass dasselbe nach der Formel: $C_6N_3Cl_3$, das ist Cy_3Cl_3 und nicht nach der einfachen Formel: C_2NCl, das ist Cy Cl zusammengesetzt sei, und dies führt ungezwungen dazu, die durch Einwirkung von Wasser auf dies Chlorid entstehende Cyanursäure für die correspondirende Sauerstoffverbindung, nämlich für $C_6N_3O_3$ oder Cy_3O_3 zu nehmen, wie es Liebig thut.

Aus wässerigen Lösungen krystallisirt die Cyanursäure in rhombischen Prismen, welche nach der Formel: 3 HO, $C_6N_3O_3$ + 4 aq. (Liebig) oder 2 HO, $C_6N_3HO_4$ + 4 aq. (Wöhler) zusammengesetzt sind, nämlich 4 Aeq. Krystallwasser und resp. 3 oder 2 Aeq. Hydratwasser oder basisches Wasser enthalten. Sie sind farblos, geruchlos, schmecken schwach sauer und röthen Lackmuspapier nur schwach. Kaltes Wasser wirkt wenig darauf ein, von siedendem Wasser bedürfen sie 24 Thle. zur Lösung. In trockener Luft, in gelinder Wärme und selbst unter Wasser verwittern diese Krystalle, indem sie die 4 Aeq. Krystallwasser (21,8 Proc.) verlieren. Aus einer heiss gesättigten Lösung in Salzsäure oder Salpetersäure erhält man die Säure ebenfalls ohne Krystallwasser in niedrigen Quadratoctaëdern krystallisirt. Durch anhaltendes Kochen mit diesen Säuren zerfällt sie aber in Ammoniak und Kohlensäure.

Beim Erhitzen zersetzen sich die Elemente der verwitterten Cyanursäure zu Cyansäurehydrat um, worauf die Darstellung dieses letzteren beruht (Seite 812); ein kleiner Theil der Säure entgeht aber hierbei der Zersetzung und sublimirt in glänzenden Nadeln.

Fast alle Salze der Cyanursäure, selbst die Alkalisalze, sind schwer

löslich im Wasser, aber keins der bekannten ist ganz unlöslich, denn auch die als Niederschläge erhaltenen erscheinen unter dem Mikroskope krystallinisch. Durch stärkere Säuren werden ihre Lösungen vollständig zersetzt; die auskrystallisirende Cyanursäure hält keine Spur Metalloxyd zurück. Die Salze mit alkalischen Basen schmelzen beim Erhitzen, geben Cyansäurehydrat, cyansaures Ammoniak, Stickstoffgas und hinterlassen Cyansäure-Salze.

Die Constitution der Salze ergiebt sich im Allgemeinen aus dem, was oben über die Constitution des Hydrats der Säure (der verwitterten Säure) gesagt worden ist. Wird die Cyanursäure, mit Liebig, für eine dreibasische, mit der Cyansäure und Knallsäure polymere Säure genommen, so sind die Salze derselben, mit einer einzigen Ausnahme, entweder: $\left.\begin{matrix}MO\\2\,HO\end{matrix}\right\}, C_6N_3O_3$ oder: $\left.\begin{matrix}2\,MO\\HO\end{matrix}\right\}, C_6N_3O_3$, das heisst so sind in den Salzen entweder 1 Aeq. oder 2 Aeq. Wasser des Hydrats durch Metalloxyd ersetzt. Nach Wöhler's Ansicht von der Constitution und dem zweibasischen Charakter der Säure verwandeln sich diese Formeln in: $\left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\}$ $C_6N_3HO_4$ und $2\,MO, C_6N_3HO_4$. Nach Liebig existirt ein Salz, in welchem alle 3 Aeq. Wasser des Säurehydrats durch 3 Aeq. Metalloxyd vertreten sind, nämlich das Silbersalz, welchem er daher die Formel: $3\,AgO, C_6N_3O_3$ giebt und welches hiernach völlig gleiche procentische Zusammensetzung mit dem cyansauren Silberoxyd und knallsauren Silberoxyd hat; aber Wöhler glaubt annehmen zu müssen, dass auch in diesem Salze noch die Elemente von 1 Aeq. Wasser enthalten seien und er giebt ihm die Formel: $3\,AgO, C_6N_3HO_4$ (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 62, S. 244; vergleiche über die Constitution der Säure auch Wurtz, Pharmaceutisches Centralblatt 1848, S. 331. Limpricht, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 74, S. 208 und Berzelius' Lehrbuch).

Die Wöhler'sche Formel für die wasserfreie Säure: $C_6N_3HO_4$ lässt sich auflösen in $2\,C_2NO$ und C_2NHO_2, das heisst in 2 Aeq. Cyansäure und den Körper, welchen Berzelius Urénoxyd nennt und von dem er annimmt, dass er, mit 1 Aeq. Ammoniak gepaart den Harnstoff constituire. Die Cyanursäure erscheint hiernach als eine gepaarte Cyansäure, die sich mit 2 Aeq. Base deshalb verbindet, weil sie in ihrem Aequivalente 2 Aeq. Cyansäure enthält. Der Paarling C_2NHO_2 ist isomer mit 1 Aeq. Cyansäurehydrat: HO, C_2NO und mit dem Cyamelid (Wöhler a. a. O.).

Cyanylsäure. Unter diesem Namen erwähnt Liebig eine Säure, welche er durch anhaltendes Kochen von Mellan (Mellon) mit verdünnter Salpetersäure und Abdampfen in Krystallen erhielt. Die Säure hat gleiche Zusammensetzung mit der Cyanursäure, giebt beim Erhitzen, wie diese, Cyansäurehydrat und unterscheidet sich überhaupt von derselben nur durch eine grössere Löslichkeit in Wasser. Durch

Auflösen in Schwefelsäure wird sie in gewöhnliche Cyanursäure verwandelt. Sie erscheint also als eine Modification der Cyanursäure.

Dass der amorphe weisse Körper, in welchen sich das Cyansäurehydrat bald nach seiner Darstellung umsetzt, das Cyamelid, zuerst von Liebig und Wöhler unlösliche Cyanursäure genannt wurde, ist schon Seite 812 angeführt worden.

Allophansäure und Trigénsäure.

Allophansäure. Formel: $C_4N_2H_3O_5$. — Lässt man den Dampf von Cyansäurehydrat (Seite 812) in Alkohol treten, so entsteht ein in farblosen Prismen krystallisirender Körper: $C_8N_2H_8O_6$, welcher früher von Liebig und Wöhler, den Entdeckern desselben, für eine Verbindung von 1 Aeq. Aether (C_4H_5O), 2 Aeq. Cyansäure ($2\ C_2NO$) und 3 Aeq. Wasser (3 HO) genommen wurde, von welchem aber eine neuere Untersuchung der genannten Chemiker gezeigt hat, dass er die Aetherverbindung einer eigenthümlichen Säure ist, der sie den Namen Allophansäure gaben. Die Säure enthält die Elemente von 2 Aeq. Cyansäure und 3 Aeq. Wasser, ist nämlich: $C_4N_2H_3O_5$.

Durch Behandlung der Aetherverbindung mit alkalischen Basen, z. B. Kali, Natron oder Baryt, lässt sich die Allophansäure auf diese Basen übertragen. Nur das Barytsalz ist bis jetzt genau untersucht; es tritt in harten warzenförmigen Krystallaggregaten auf, reagirt alkalisch und ist schwer löslich in Wasser. In einer Retorte erhitzt entwickelt es eine grosse Menge kohlensaures Ammoniak und es verwandelt sich in neutralen cyansauren Baryt, der klar geschmolzen zurückbleibt.

Es ist oben Seite 811 gesagt worden, dass die Cyansäure bei dem Versuche, sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure abzuscheiden, sogleich in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt; auf ganz analoge Weise verhält sich die Allophansäure, nur dass sie anstatt des Ammoniaks Harnstoff liefert. Uebergiesst man z. B. allophansauren Baryt mit einer Säure, so entwickelt sich unter starkem Aufbrausen Kohlensäuregas, das nicht im Mindesten nach Cyansäure riecht und die entstandene Lösung enthält Harnstoff. Eine gleiche Zersetzung erleidet die Säure, wenn man die Lösung des Barytsalzes erwärmt. Dieselbe lässt schon unter 100° allen Baryt als kohlensauren Baryt fallen, es entweicht Kohlensäure und in der Flüssigkeit findet sich nichts Anderes als Harnstoff. Macerirt man das Barytsalz mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man kohlensauren Baryt und Harnstoff. (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 59, S. 291 u. f.).

Trigénsäure. Formel der krystallisirten Säure: HO, $C_8N_3H_6O_3$. — Von Liebig und Wöhler durch Einwirkung von Cyansäurehydrat auf Aldehyd erhalten. Lässt man den Dampf von Cyansäurehydrat zu reinem Aldehyd (C_4H_3O, HO) treten, das sich in einem mit Eis umgebenen Gefässe befindet, so condensirt er sich in dem Aldehyd, ohne dar-

auf zu wirken. Nimmt man dann das Gefäss aus dem Eise, so beginnt, mit der Erhöhung der Temperatur, Entwickelung von Kohlensäure, die sich, wie in einer gährenden Flüssigkeit, lange Zeit erhalten kann, und es entsteht entweder eine zähe, halb erstarrte Masse oder eine syrupdicke, gelbliche Flüssigkeit, in der sich allmälig Krystallrinden bilden. Diese Masse enthält ausser Trigensäure auch Cyamelid, Aldehyd-Ammoniak und vielleicht noch andere Nebenproducte. Man löst sie in mässig starker Salzsäure auf, hält die Lösung im Sieden, so lange noch Aldehyddampf weggeht und filtrirt sie heiss. Beim Erkalten krystallisirt die meiste Trigensäure in kleinen Prismen aus, jedoch dauert die vollständige Ausscheidung lange Zeit. Durch Concentriren der Mutterlauge erhält man noch mehr. Die gelbliche Färbung kann durch Umkrystallisiren, unter Anwendung von Thierkohle, beseitigt werden.

Die Trigensäure bildet sich aus 1 Aeq. Aldehyd (C_4H_3O, HO) und 3 Aeq. Cyansäurehydrat 3 (C_2NO, HO), indem sich die Elemente von 1 Aeq. Cyansäure mit dem basischen Wasser aller 3 Aeq. Cyansäurehydrat in Kohlensäure und Ammoniak verwandeln. Das Ammoniak geht in die Verbindung ein, die Kohlensäure tritt gasförmig aus; das Wasser des Aldehyds wird das basische Wasser der Säure:

$$C_4H_3O, HO \text{ und } 3\,(C_2NO, HO) \text{ geben: } HO, C_8N_3H_6O_3 \text{ und } 2\,CO_2.$$

Die Trigensäure krystallisirt in kleinen, meist sternförmig vereinigten Prismen. Sie reagirt und schmeckt schwach sauer und ist im Wasser schwer löslich, in Alkohol kaum löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, zersetzt und verkohlt sich aber dabei, indem sie einen Dampf entwickelt, der stark nach Chinolin riecht und alkalisch reagirt, was sehr charakteristisch ist für die Säure. Von den Salzen ist bis jetzt nur das Silbersalz dargestellt (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 59, S. 296 u. f.).

Cyanstickstoff.

Millon versuchte auf demselben Wege, auf welchem es ihm gelang, aus Chlorstickstoff Bromstickstoff zu erhalten (Seite 450), Cyanstickstoff darzustellen. Er tröpfelte nämlich zu Chlorstickstoff, welcher mit einer Schicht Wasser bedeckt war, eine Cyankaliumlösung von gewisser Concentration. Der Chlorstickstoff wurde augenblicklich blässer, es entwickelten sich Gasblasen, welche in dem Wasser zerplatzten und es traten zugleich schwere weisse Dämpfe auf, welche bei Berührung mit Phosphor explodirten. Diese sind nach ihm Cyanstickstoff. Wöhler meint, dass sie wahrscheinlich nur aus Stickstoffgas und abgedunstetem Chlorstickstoff bestehen; Millon selbst giebt an, dass nur Stickstoffgas auftrete, wenn eine zu verdünnte Lösung des Cyankaliums genommen werde und warnt zugleich vor der Anwendung einer zu concentrirten Lösung, indem diese den Chlorstickstoff zum Explodiren bringe.

Cyanschwefel.

Es ist keine Verbindung, welche die Elemente von Cyan und Schwe-

fel enthält, in freiem Zustande bekannt. In manchen Verbindungen lassen sich solche Verbindungen annehmen, aber sie haben darin den Charakter besonderer schwefelhaltiger Radicale, wie z. B. in den Rhodanverbindungen (siehe diese). Man redet sehr häufig von Cyansulfiden, aber stellt man das Cyan dem Chlor, Brom und Jod zur Seite, so würde wohl vielmehr von Schwefelcyaniden gesprochen werden müssen. Nach Millon freilich wäre die erstere Benennung die richtigere (Seite 428).

Cyanphosphor.

Wenn man, nach Cenedella, 20 Thle. Cyanquecksilber mit 5 Thln. Phosphor gemengt in einem Glasrohre mit angefügter kleiner Vorlage vorsichtig erhitzt, so erhält man bisweilen — denn häufig explodirt das Gemenge äusserst heftig! — ein weisses Sublimat von Cyanphosphor. Derselbe riecht nach Phosphor und Cyan, ist sehr flüchtig, röthet trockenes Lackmuspapier nicht, wohl aber augenblicklich im feuchten Zustande und zerfällt mit Wasser in phosphorige Säure und Cyanwasserstoffsäure, wonach ihm die Formel: $P Cy_3$ und der Name Phosphorsupercyanür zukäme. Durch Zusatz von Phosphor soll daraus eine gelbe pulverförmige Verbindung erhalten werden können.

Chlorcyan.

Es sind jetzt drei Verbindungen des Cyans mit Chlor gekannt, eine gasförmige, eine flüssige und eine starre. Bei aller Verschiedenheit ihrer Eigenschaften haben diese drei Verbindungen dieselbe procentische Zusammensetzung, enthalten sie also dieselbe Menge von Cyan und Chlor. Von der starren Verbindung wissen wir, dass sie im Dampfzustande ein dreimal so hohes specifisches Gewicht besitzt, als die gasförmige, also ein dreimal so hohes Aequivalent hat als diese. Muthmaasslich ist das specifische Gewicht des Dampfes der flüssigen Verbindung doppelt so gross als das der gasförmigen Verbindung und es sind in diesem Falle die drei Cyanchloride polymere Verbindungen, den Formeln: $Cy Cl$, $Cy_2 Cl_2$ und $Cy_3 Cl_3$ entsprechend.

Gasförmiges Chlorcyan. Formel: $CyCl$ — ($^{v}Cy_2{}^{v}Cl_2$). — In 100: Cyan 42,37, Chlor 57,63. Das gasförmige Chlorcyan entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf befeuchtetes Cyanquecksilber im Dunkeln und auf erhitztes Mellan. Berthollet beobachtete dasselbe zuerst, als er Chlor (damals oxydirte Salzsäure) auf die Scheele'sche Blausäure wirken liess; er nahm es für oxydirte Blausäure; Gay-Lussac ermittelte später seine Zusammensetzung und gab ihm den Namen Chlorcyansäure (*Acide chlorocyanique*) und Serullas lehrte die Darstellung desselben im reinen Zustande und untersuchte seine Eigenschaften.

Man erhält es auf folgendem Wege. Man füllt eine Flasche von 2

bis 3 Litre Capacität mit Chlorgas, schüttet auf jedes Litre Gas 5 Grammen gepulvertes und mit Wasser befeuchtetes Cyanquecksilber in dieselbe und lässt sie im Dunkeln stehen. Nach ohngefähr 24 Stunden ist die Farbe des Chlors verschwunden, indem sich Quecksilberchlorid und das gasförmige Chlorcyan gebildet haben (HgCy und 2 Cl geben: HgCl und CyCl). Man stellt dann die Flaschen in eine Kältemischung aus Schnee und Kochsalz, wodurch sich das Chlorcyan an den Wänden derselben zu Krystallen verdichtet. Hierauf giesst man in die Flaschen ein wenig Wasser — auf 3 Litre Capacität etwa 100 Grm. Wasser — worin die Krystalle schmelzen und sich auflösen. Die entstandene Lösung bringt man nun endlich in eine kleine Retorte oder in einen kleinen Kolben, welche durch ein Gasleitungsrohr mit einem Chlorcalciumrohre und einer Vorlage-Flasche in Verbindung stehen, die durch eine Kältemischung stark erkältet ist. Beim Erhitzen des Kolbens oder der Retorte entwickelt sich das Chlorcyan als Gas, es giebt die begleitende Feuchtigkeit an das Chlorcalcium ab und wird in der Flasche zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bald zu Krystallen erstarrt.

Nach Wöhler sättigt man eine Lösung von Cyanquecksilber, zu der man noch einen Ueberschuss des Salzes in fein zerriebenem Zustande geschüttet hat, mit Chlorgas und lässt den übrigen Raum des nur zum Theil mit der Lösung gefüllten Gefässes sich mit Chlorgas füllen. Das Gefäss wird hierauf verschlossen und so lange im Dunkeln stehen gelassen, bis nach öfterem Umschütteln alles Chlor gebunden oder alles Quecksilbercyanid aufgelöst ist. Um noch freies Chlor wegzunehmen, schüttelt man die Lösung mit etwas Quecksilber. Hierauf giesst man sie in einen Kolben, verbindet diesen mit einem Chlorcalciumrohre, das mit einem Ableitungsrohre versehen ist und erhitzt die Flüssigkeit, bis sie durch Entweichen des Chlorgases in gelindes Sieden gekommen ist. Will man das Gas condensiren, so leitet man es in ein mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgebenes Rohr (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 73, S. 220).

Bei gewöhnlicher Temperatur ist dies Chlorcyan ein farbloses Gas. Es besitzt einen unerträglichen, zu Thränen reizenden Geruch, afficirt heftig die Epidermis, und wirkt äusserst giftig, weshalb bei seiner Darstellung die grösste Vorsicht anzuwenden ist. Bei — 18° C. krystallisirt es in langen durchsichtigen Prismen; bei — 12 bis 15° C. oder unter einem Drucke von 4 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein farbloses Liquidum und kann es leicht in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden. Auch in der Vorlage-Flasche, in welcher es bei der Darstellung verdichtet wurde, lässt es sich aufbewahren, wenn man dieselbe fest verstopft und verbindet. Soll dieselbe später wieder geöffnet werden, so muss sie vorher mindestens auf — 12° C. erkältet sein, da der Siedpunkt des verflüssigten Chlorcyans bei — 12° C. liegt. Giesst man vor dem Verschliessen ein wenig Wasser in die Flasche, so vermindert sich die Flüchtigkeit; es trennen sich zwei Flüssigkeiten von einan-

der, von denen die eine ein mit Chlorcyan gesättigtes Wasser, die andere, schwerere, eine chemische Verbindung von Wasser und Chlorcyan zu sein scheint. Die Flasche kann dann, bei gewöhnlicher Temperatur. ohne Gefahr und grossen Verlust, geöffnet werden.

Wasser löst bei + 20° C. das 25fache Volumen des Gases auf, Alkohol das 100fache, Aether das 50fache. Die wässerige Auflösung röthet nicht Lackmuspapier, wenn sie völlig frei von Chlorwasserstoffsäure ist, und Silbersalze erzeugen in derselben keinen Niederschlag von Chlorsilber. Bringt man Chlorcyangas oder die Lösung desselben zu einer Lösung von Eisenoxydulsalz und setzt man dann ein wenig Alkali hinzu, so entsteht eine grüne Färbung. Durch die Alkalien wird das Chlorcyan zerlegt, es bilden sich Chlorür und Cyansäure-Salz.

Das specifische Gewicht des Gases ist 2,125; 1 Vol. desselben enthält hiernach $^1/_2$ Vol. Cyangas und $^1/_2$ Vol. Chlorgas, und es haben sich daher 2 Vol (1 Aeq.-Vol.) Cyangas und 2 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Chlorgas, ohne Verdichtung, zu 4 Vol. (1 Aeq.-Vol.) Chlorcyangas vereinigt. Erhitzt man Antimon in dem Gase, so entsteht Antimonchlorid und $^1/_2$ Vol. Cyangas wird frei.

Lässt man gasförmiges Chlorcyan mit Ammoniakgas zusammentreten, so entsteht ein Gemenge von Salmiak und Cyanamid: H_2NCy:

$$CyCl \text{ und } 2\, H_3N \text{ geben: } H_4NCl \text{ und } H_2NCy.$$

Man erhält diese Verbindungen leicht, wenn man durch eine Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Aether trockenes Chlorcyangas leitet, den sich ausscheidenden Salmiak durch Filtriren trennt und aus der ätherischen Lösung den Aether abdestillirt.

Das Cyanamid ist weiss, krystallisirbar, schmilzt bei 40° C., bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig und erstarrt dann plötzlich bei Berührung mit einem scharfen Körper. Bei 150° C. verwandelt es sich plötzlich in einen Körper von derselben Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften, nämlich in Melamin oder Cyanuramid (Cloez und Cannizzaro, Pharmac. Centralbl. 1851, S. 161).

Das Chlorcyan verbindet sich mit Metallchloriden, z. B. mit Titanchlorid (Wöhler).

Bei der Aufbewahrung des flüssigen Chlorcyans in zugeschmolzenen Röhren erleidet dasselbe eine bemerkenswerthe Veränderung. Es entstehen nämlich darin grosse Krystalle und die übrige Flüssigkeit wird dickflüssig und gelblich. Wahrscheinlich besteht diese Veränderung in einer Umsetzung der Elemente zu dem starren Chlorcyan, also in einer Umsetzung, wie sie das Aldehyd beim Aufbewahren erleidet (Persoz).

Flüssiges Chlorcyan. Formel: Cy_2Cl_2 — ($^vCy_4{}^vCl_4$). — Das flüssige Chlorcyan ist neuerlichst von Wurtz erhalten worden (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 64, S. 307). Leitet man Chlorgas in wässerige Blausäure, so findet eine geringe Temperaturerhöhung statt; die

Flüssigkeit riecht nach Chlorcyan und es entweicht ein Dampf, der sich in einer Kältemischung zu einer sehr flüchtigen an der Luft rauchenden Flüssigkeit condensirt. Befreit man diese Flüssigkeit durch Schütteln mit Wasser von der Salzsäure und dem Cyanwasserstoff, die darin vorkommen, und destillirt man sie hierauf über Chlorcalcium, so erhält man reinen Chlorcyanwasserstoff: $C_6N_3Cl_2H$. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, welche die Augen und Schleimhäute heftig angreift. Er siedet bei 20° C., brennt mit violetter Flamme, löst sich merklich in Wasser und diese Lösung wird durch Silberlösung weiss gefällt. Durch trockenes Chlorgas wird er in starres Chlorcyan und Chlorwasserstoffsäure zerlegt: $C_6N_3Cl_2H$ und 2 Cl geben: $C_6N_3Cl_3$ und HCl.

Bringt man Chlorcyanwasserstoff mit Quecksilberoxyd zusammen, so bildet sich das flüssige Chlorcyan. Zur Vermeidung einer zu heftigen Einwirkung vermischt man das Quecksilberoxyd mit gepulvertem Chlorcalcium, und kühlt man die Mischung stark ab. Nach einiger Zeit destillirt man sie aus dem Wasserbade. Das Destillat, das flüssige Chlorcyan, ist eine farblose Flüssigkeit, welche die Augen stark angreift. Es ist schwerer als Wasser, siedet bei 16° C. und krystallisirt bei — 7° C. In Wasser ist es merklich löslich; die Lösung wird durch Silbersalze nicht gefällt. Bringt man einen Tropfen Kalilauge hinzu und hierauf Salpetersäure, so findet ein Aufbrausen statt, die Lösung fällt nunmehr Silbersalze. Wie es scheint zersetzen die Alkalien das flüssige Chlorcyan in Kohlensäure, Ammoniak und Chlormetall oder vielmehr in Cyansäure und Salzsäure.

Auf welche Weise Wurtz zu der Formel: Cy_2Cl_2 für dies flüssige Chlorcyan gekommen ist, findet sich nicht angegeben, eben so wenig wie das Quecksilberoxyd die Entstehung desselben aus dem Chlorcyanwasserstoff veranlasst.

Starres Chlorcyan. Formel: Cy_3Cl_3 — ($^{v}Cy_6{}^{v}Cl_6$). Das starre Chlorcyan entsteht bei Einwirkung des Chlors auf wasserfreie Cyanwasserstoffsäure unter Einfluss des Lichts.

Zur Darstellung desselben leitet man, nach Serullas, dem Entdecker, vollkommen getrocknetes Chlorgas in eine trockene Flasche, giesst dann auf jedes Litre des Gases 1 Gramm wasserfreie Cyanwasserstoffsäure hinein, verstopft die Flasche, — wobei man sie wegen bisweiligen Zerspringens mit einem feuchten Tuche umwickelt — und setzt sie dann einige Tage lang dem Sonnenlichte aus. Die Farbe des Gases verliert sich, es verdichtet sich an den Wänden der Flasche ein farbloses Liquidum, und dieses erstarrt allmälig zu weissem krystallinischen Chlorcyan. Nachdem man mit Hülfe eines Blasebalgs das Chlorwasserstoffsäuregas aus der Flasche getrieben hat, bringt man in dieselbe etwas Wasser und gröblich gepulvertes Glas, und schüttelt damit, um das Chlorcyan von den Wänden abzulösen. Durch Abschlämmen lässt sich dasselbe dann von dem Glase Trennen und nach dem Waschen mit Wasser

(welches beim Verdampfen Cyanursäure hinterlässt), Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen unter der Luftpumpe, durch Destillation aus einer kleinen Retorte vollkommen rein erhalten.

Das feste Chlorcyan krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen. Es besitzt in der Nähe einen stechenden, Thränen erregenden Geruch, in der Entfernung riecht es den Mäuse-Excrementen höchst ähnlich. Es schmeckt stechend aber nur schwach. Das specifische Gewicht ist 1,320. Bei 140° C. schmilzt es, bei 190° C. siedet es und sublimirt.

Das specifische Gewicht des Dampfes ist nach Bineau 6,39, also dreimal so gross als das des gasförmigen Chlorcyans und 1 Vol. enthält $1^1/_2$ Vol. Cyangas und $1^1/_2$ Vol. Chlorgas; 6 Vol. (3 Aeq.-Vol.) Cyangas und 6 Vol. (3 Aeq.-Vol.) Chlorgas geben 4 Vol. des Dampfes, welche wahrscheinlich das Aequivalentvolumen bilden. Die Formel wird dann, wie angegeben: Cy_3Cl_3 oder $^{\mathrm{v}}Cy_6{}^{\mathrm{v}}Cl_6$ und das berechnete specifische Gewicht des Dampfes $\frac{1{,}7967 \times 6 + 2{,}45 \times 6}{4} = 6{,}37$.

In feuchter Luft stösst das starre Chlorcyan Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus, und bei Digestion mit Wasser liefert es Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure (Seite 822). Weingeist zersetzt es auf gleiche Weise, aber wasserfreier Alkohol und Aether lösen es unverändert.

Die feuerbeständigen Alkalien geben damit Chlormetall und Cyansäure-Salz.

Wird das feste Chlorcyan mit Ammoniakflüssigkeit übergossen und damit digerirt oder leitet man über das Chlorid trocknes Ammoniakgas, so verwandelt es sich in einen weissen pulverigen Körper: Chlorcyanamid $C_6N_5H_4Cl = C_6N_3{}^{Cl}_{2\,H_2N}$, indem gleichzeitig Salmiak entsteht, welcher durch kaltes Wasser entfernt werden kann (Liebig, Laurent und Gerhardt):

$$C_6N_3Cl_3 \text{ und } 4H_3N \text{ geben: } C_6N_5H_4Cl \text{ und } 2\,H_4NCl.$$

Heisses Wasser lösst das Chlorcyanamid und aus der Lösung fällt es beim Erkalten in Flocken nieder. Beim Erhitzen giebt es ein chlorhaltiges krystallinisches Sublimat und einen citronengelben Rückstand (Mellan), der beim Glühen in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt. Aetzkali löst es schwierig unter Entwickelung von Ammoniak, aus der entstandenen Lösung schlägt Essigsäure eine weisse flockige Substanz nieder (siehe oben Seite 828).

Das gasförmige Chlorcyan, CyCl, ist offenbar die der Cyansäure entsprechende Chlorverbindung des Cyans. Dass das starre Chlorcyan bei der Zersetzung mit Wasser Cyanursäure liefert, deutet darauf, dass dasselbe dieser Säure proportional zusammengesetzt ist, und diese Zusammensetzung spricht für die Liebig'sche Formel der Cyanursäure (Seite 822). Das

flüssige Chlorcyan würde, nach Liebig's Ansicht, die der Knallsäure entsprechende Chlorverbindung des Cyans sein.

Schon Berthollet bemerkte die Entstehung eines aromatischen Oeles, als er Chlorgas im Ueberschusse durch Blausäure leitete und die Mischung dem Lichte aussetzte. Wahrscheinlich dasselbe Liquidum ist es, welches sich bildet, wenn man befeuchtetes Cyanquecksilber oder eine concentrirte wässerige Lösung desselben mit Chlorgas dem Sonnenlichte aussetzt. Aus der alkoholischen Lösung dieses Liquidums scheidet Wasser eine campherartige Substanz. Auch feste Körper sind durch Einwirkung von Chlorgas auf Chlorcyangas und Cyanwasserstoffsäuregas unter Mitwirkung vom Sonnenlichte erhalten worden. Die Natur dieser Körper ist nicht ermittelt, vielleicht hat man es mit Chlorkohlenstoffen zu thun (vergleiche Bouis, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 64, Seite 305).

Bromcyan.

Formel: CyBr oder $^{v}Cy_2{}^{v}Br_2$. — In 100: Cyan 24,53, Brom 75,47. — Man erhält das Bromcyan, nach Serullas, auf folgende Weise. Man übergiesst in einer tubulirten Retorte — welche, um die Heftigkeit der ersten Einwirkung zu mildern, in einem Gemenge aus Eis und Kochsalz liegen muss — 2 Thle. Cyanquecksilber mit 1 Thl. Brom, legt, sobald die Entwickelung rother Bromdämpfe vorüber ist, eine trockne Vorlage vor, die durch eine Kältemischung erkältet wird, und erwärmt dann die Retorte. Das Bromcyan geht über und verdichtet sich in farblosen Würfeln oder Prismen. Es besitzt einen heftigen Geruch und ist so flüchtig, dass es, nach Serullas, schon bei 15° C. gasförmig wird. Nach Bineau liegt indess sein Siedepunkt über 40° C. Vom Wasser und Weingeist wird es leicht gelöst und Alkalien zersetzen es wie das Chlorcyan. Das specifische Gewicht des Dampfes ist 3,607, wonach 1 Vol. desselben $^1/_2$ Vol. Cyangas und $^1/_2$ Vol. Bromdampf enthält. Beim Verbrennen liefert der Dampf das gleiche Volumen Kohlensäuregas.

Jodcyan.

Formel: CyJ oder $^{v}Cy_2{}^{v}J_2$. — In 100: Cyan 17,0, Jod 83,0. — Von H. Davy entdeckt.

Das Jodcyan entsteht bei Zersetzung von Cyanquecksilber, Cyansilber oder Kupfercyanür durch Jod. Zur Darstellung desselben mengt man innig 2 Thle. fein gepulvertes Cyanquecksilber und 1 Thl. Jod, beide wohl getrocknet, füllt das Gemenge, nach Wackenroder, in eine unten zugeschmolzene lange Glasröhre, biegt dieselbe in einen rechten Winkel, nachdem man die Oeffnung zu einer Spitze ausgezogen hat, und erhält den unteren Schenkel, worin sich das Gemenge befindet, mehrere Stunden lang in einem Oelbade bei einer Temperatur von ohngefähr 150° C., während man den anderen Schenkel stark erkältet. In diesen

sublimirt das Jodcyan, in jenem bleibt rothes Quecksilberjodid ($HgCy$ und $2J$ geben HgJ und CyJ). Soll das Präparat aufbewahrt werden, so schmilzt man die Röhre unterhalb desselben ab und schmilzt dann auch die Spitze zu.

Erwärmt man das Gemenge aus Cyanquecksilber und Jod in einem Schälchen unter einer Glasglocke, so verdichtet sich das Jodcyan an den Wänden der letztern, und erhitzt man, nach Mitscherlich, Cyanquecksilber, Jod und Wasser in einer Retorte, so setzt sich Jodcyan im Halse derselben an.

Nach Wöhler erwärmt man ein Gemenge von $13^1/_2$ Thln. Cyansilber und 25 Thln. Jod.

Das Jodcyan bildet farblose, sehr zarte, lange Prismen, welche oft zu einer sehr voluminösen Wolle verwebt sind. Es riecht höchst durchdringend, reizt die Augen stark zu Thränen, schmeckt äusserst beissend und wirkt sehr giftig. Erst über 100° C. verdampft es (Wöhler), aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich stark, lässt sich deshalb nur in vollkommen geschlossenen Gefässen aufbewahren.

Von Wasser wird es unzersetzt aufgelöst. Schüttelt man die wässerige Lösung mit Quecksilber, so entsteht Jodquecksilber und Cyan wird frei. Auch Aether und Weingeist lösen es, aus der Lösung in 80procentigem Weingeist krystallisirt es in langen schönen Nadeln.

In den meisten Säuren, auch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, ist das Jodcyan, ohne Zersetzung zu erleiden, löslich. Chlorwasser wirkt ebenfalls nicht zersetzend. Bei höherer Temperatur wird es durch Schwefelsäure und Salzsäure zerlegt. Die Lösung in Ammoniak liefert Krystalle von Jodcyan-Ammoniak (Herzog, Archiv der Pharmacie, Bd. 61, Seite 129). Mit Kali giebt es Cyankalium und jodsaures Kali.

Leitet man den Dampf von Jodcyan durch ein glühendes Glasrohr, so zerfällt es in Cyangas und Joddampf.

Das Jodcyan ist, zuerst von Meyer, als Beimengung im käuflichen Jod angetroffen worden; später fanden es Kloboch und Andere darin. Kloboch erhielt bei der Sublimation (Raffination) von 80 Pfd. käuflichem Jod 12 Unzen Jodcyan in schönen Krystallen (Archiv für Pharmacie, Bd. 60, S. 34).

Rhodan.

Schwefelcyan, Sulphocyan. — Formel: C_2NS_2 oder CyS_2. — Zeichen: Rn oder Csy. — Aequivalent: 58 oder 725. — In 100: Kohlenstoff 20,69, Stickstoff 24,14, Schwefel 55,17.

Das Rhodan ist ein ternärer schwefelhaltiger, dem Cyan an die Seite zu stellender Salzbilder (Halogen), welcher mit Metallen Rhodanmetalle, mit Wasserstoff Rhodanwasserstoffsäure bildet. Der Name ist ihm von Berzelius gegeben worden, wegen seiner, längst bekannten

Eigenschaft, mit Eisen eine höchst charakteristische, blutroth gefärbte, auflösliche Verbindung einzugehen, in Folge welcher die Rhodanwasserstoffsäure und die auflöslichen Rhodanmetalle durch Eisenoxydsalzlösung blutroth gefärbt werden. Liebig nennt dasselbe Schwefelcyan oder Sulphocyan, weil es die Elemente von Cyan und Schwefel enthält (CyS)

Durch Ausziehen der Blutlaugenmasse — Blut unter Zusatz von kohlensaurem Kali verkohlt — mit Weingeist erhielt Winterl zuerst ein Salz, welches die Eisenlösungen nicht blau, sondern roth färbte. Er nannte deshalb die Säure dieses Salzes Blutsäure. Rink bestätigte diese Beobachtung und fand, dass die Säure durch Destillation aus dem Kalisalze erhalten werden könne und dass dieselbe ebenfalls die Eigenschaft habe, die Eisenoxydsalze roth zu färben. Die erste ausführliche Uutersuchung über den Gegenstand wurde von Porret im Jahre 1808 ausgeführt. Er erhielt das rothfärbende Kalisalz durch Kochen von Berlinerblau mit Schwefelkaliumlösung im unreinen Zustande, fällte diese Lösung, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kupferoxyd (welche gleiche Wirkung mit einer Kupferoxydullösung hat), kochte den entstandenen Niederschlag mit Kalilauge, welcher Kupferoxyd abschied und die Säure aufnahm, und destillirte endlich diese Lösung mit Schwefelsäure, um die Säure zu isoliren. Er fand dieselbe aus Blausäure und Schwefel bestehend und gab ihr analog seiner eisenhaltigen Chyaziksäure (Eisenblausäure, S. 806) den Namen schwefelhaltige Chyaziksäure (*sulphureted chyazic acid*), woraus später der Name Schwefelblausäure entstand.

Das Rhodankalium (Schwefelcyankalium) ist der gewöhnliche Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Rhodanverbindungen. Man erhält dasselbe durch Schmelzen eines Gemenges aus 2 Thln. geröstetem, das ist vollkommen ausgetrocknetem Blutlaugensalze und 1 Thl. Schwefel in gelinder Hitze, bis die geschmolzene Masse aus Eisenoxydlösungen nicht mehr Berlinerblau fällt, und Auskochen derselben, nach dem Erkalten, mit Weingeist; oder nach Liebig am vortheilhaftesten durch Schmelzen eines Gemenges aus 46 Thln. geröstetem Blutlaugensalze, 17 Thln. kohlensaurem Kali und 32 Thln. Schwefel bis zum ruhigen Fliessen der Masse und Auskocnen mit Weingeist. Henneberg schmilzt zuerst das kohlensaure Kali und den Schwefel zu Schwefelleber zusammen und trägt dann in diese das Blutlaugensalz ein. Er kocht hierauf die Schmelze mit Wasser aus, neutralisirt die Lösung, wenn erforderlich, mit Schwefelsäure, dampft sie zur Krystallisation und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

Die Art und Weise der Bildung des Rhodankaliums unter den angegebenen Umständen ergiebt sich von selbst. Schmilzt man Blutlaugensalz mit Schwefel, so tritt der Schwefel zu den Elementen des Cyankaliums: KaC_2N, und es entsteht Rhodankalium: KaC_2NS_2. Das Eisencyanür des Salzes bleibt unzersetzt, wenn die Temperatur niedrig erhalten wird; wird sie gesteigert, so erleidet es Zersetzung, es entweichen Stickstoff und

Schwefelkohlenstoff und Schwefeleisen bleibt zurück. Setzt man dem Gemenge aus Blutlaugensalz und Schwefel noch kohlensaures Kali zu, wie nach Liebig's Vorschrift, so wird auch das Cyan des Eisencyanürs zur Bildung von Rhodankalium verwandt und es entsteht ebenfalls Schwefeleisen (siehe übrigens Rhodankalium bei Kalium).

Aus der geistigen Auflösung krystallisirt das Rhodankalium in farblosen Säulen. Es gleicht im Aeussern dem Salpeter und enthält wie dieser kein Wasser, es ist KaC_2NS_2 oder KaRn.

Auch das Rhodanammonium kann als Ausgangspunkt zu den übrigen Rhodanverbindungen benutzt werden. Man erhält dasselbe sehr bequem, nach Liebig, auf folgende Weise: 2 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0,95 specif. Gew. werden mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, dazu 6 Unzen derselben Ammoniakflüssigkeit, 2 Thle. Schwefel und das Destillat von 6 Thln. Blutlaugensalz, 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und 18 Thln. Wasser gegeben, welches bekanntlich eine wässerige Blausäure ist (Seite 788). Man digerirt im Wasserbade bis sich der Schwefel nicht mehr verändert und die Flüssigkeit gelb erscheint, erhitzt zum Sieden bis das Schwefelammonium entfernt und die Flüssigkeit farblos geworden, filtrirt und dampft zur Krystallisation. Es resultiren 3 bis $3^1/_2$ Thle. Rhodanammonium, $^1/_2$ Thl. Schwefel bleibt zurück.

Die Art und Weise der Entstehung des Salzes auf diesem Wege ist leicht verständlich. Beim Zusammenbringen von Schwefelammonium mit Schwefel entsteht eine höhere Schweflungsstufe des Ammoniums, beim Zusammentreffen von Ammoniakflüssigkeit mit Blausäure bildet sich Cyanammonium. An dieses letztere Salz giebt nun das Schwefelammonium Schwefel ab und verwandelt es in Rhodanammonium. Eine geringe Menge von Schwefelammonium reicht hin, um, bei Ueberschuss an Schwefel, unbegrenzte Mengen von Cyanammonium in Rhodanammonium überzuführen, weil das Schwefelammonium immer wieder Schwefel auflöst und abgiebt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61, S. 126. Siehe auch oben, Seite 803).

Durch wechselseitige Zersetzung des Rhodankaliums oder Rhodanammoniums mit Metallsalzen lassen sich die unlöslichen oder schwer löslichen Rhodanüre mit Leichtigkeit darstellen, so das Blei-, Silber-, Kupfer-, Quecksilber-Rhodanür.

Rhodanwasserstoffsäure. Formel: HRn. — Destillirt man eine concentrirte Lösung von Rhodankalium mit einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure, so erhält man als Destillat eine sehr saure Flüssigkeit, welche eine concentrirte Lösung von Rhodanwasserstoffsäure: HC_2NS_2 oder HRn ist. Auch Schwefelsäure lässt sich zur Darstellung benutzen, aber man muss dann sorgfältig einen Ueberschus derselben vermeiden und man muss sie mit Wasser verdünnt anwenden, weil die Rhodanwasserstoffsäure durch starke Säuren eine Zersetzung erleidet.

Meitzendorf fand als das beste Verhältniss gleiche Aequivalente

Rhodankalium und Schwefelsäure, die letztere mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnt. Man lässt das erhaltene Destillat einige Tage in flachen Schalen an der Luft stehen, damit die Beimengungen, nämlich Blausäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff abdunsten.

Suspendirt man ein unlösliches Rhodanür, dessen Metall durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, z. B. Blei-, Quecksilber-Rhodanür, im frisch gefällten, hydratischen Zustande in Wasser und leitet man durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so resultirt eine verdünnte Lösung von Rhodanwasserstoffsäure, ja die neutrale gelbe Bleiverbindung: PbRn zerfällt schon bei Digestion mit heissem Wasser in Rhodanwasserstoffsäure und eine basische Verbindung: PbRn + PbO, HO (2PbRn und 2 HO geben HRn und PbRn + PbO, HO). Auch durch Digestion der Bleiverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure aus einer Lösung von Rhodanbarium lässt sich die Säure gewinnen.

Die wässerige Lösung der Rhodanwasserstoffsäure ist farblos, schmeckt rein sauer und besitzt im concentrirten Zustande einen stechend sauren Geruch. Verdünnt hält sie sich unverändert, concentrirt erleidet sie, besonders in hoher Temperatur, eine Zersetzung, welche von der Ausscheidung eines gelben Körpers, der sogenannten Ueberschwefelblausäure oder Xanthanwasserstoffsäure begleitet ist. Sie zerfällt nämlich in diesen Körper und in Cyanwasserstoffsäure ($3 HC_2NS_2$ geben $2 HC_2NS_3$ und HC_2N). Dieselbe Zersetzung erfolgt schneller durch Einwirkung von starken Säuren, aber gleichzeitig treten in diesem Falle auch secundäre Zersetzungsproducte auf, z. B. Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder aber schweflige Säure (siehe Xanthan).

Wöhler ist es gelungen, die Säure im wasserfreien Zustande durch gelindes Erhitzen von Rhodanquecksilber in einem Strome Chlorwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffgas zu erhalten. Sie verdichtete sich zu einer farblosen öligen Flüssigkeit, zersetzte sich aber sehr schnell in den erwähnten gelben Körper und Cyanwasserstoffsäure.

Mit Basen neutralisirt giebt die Rhodanwasserstoffsäure, analog den anderen Wasserstoffsäuren, Rhodanmetalle. Die Rhodanüre der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle ertragen trocken, bei Ausschluss der Luft, eine hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; bei Luftzutritt verwandeln sie sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in Cyansäure- und Schwefelsäure-Salze. Die Rhodanüre der schweren Metalle werden in hoher Temperatur zerlegt, es entweichen meistens Schwefel und Schwefelkohlenstoff und es hinterbleibt ein Gemenge von Schwefelmetall und Mellan (Liebig's Mellon: C_6N_4), worin das letztere in höherer Temperatur in Cyangas und Stickstoffgas, in dem Maassverhältnisse von 3 : 1, zerfällt (Liebig). Wie die freie Rhodanwasserstoffsäure färben die in Wasser oder verdünnten Säuren gelösten Rhodanüre die Eisenoxydlösungen blutroth, und diese Reaction wird gewöhnlich als Erkennungsmittel derselben benutzt. Die Färbung gleicht der, welche Mecon-

säure in Eisenoxydlösungen hervorruft und ist der ähnlich, welche Essigsäure-Salze der alkalischen Basen mit Eisenoxydlösungen erzeugen, unterscheidet sich aber von beiden, dass sie auf Zusatz von Salzsäure nicht sogleich heller wird.

Bemerkt zu werden verdient, dass das höchst scharfe ätherische Oel des schwarzen Senfs, von dem bekanntlich der Geruch und die die Haut reizende Wirkung des Senfteiges abhängig sind, angesehen werden kann als die Verbindung des Rhodans mit dem Allyl, einem anderen zusammengesetzten Radicale: C_6H_5, als Allylrhodanür oder Schwefelcyan-Allyl: C_6H_5, C_2NS_2. Die Schwefelverbindung des Allyls: C_6H_5S ist das Knoblauchöl. Wertheim ist es gelungen, durch Einwirkung von Natronkalk auf Senföl Rhodannatrium und Allyloxyd zu erhalten, und eben so vermochte er durch Einwirkung von Rhodankalium auf die nach der Formel: $2\,HgCl, AllCl + 2\,HgS, AllS$ zusammengesetzte Allylverbindung Senföl darzustellen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, S. 297).

Wird eine Lösung der Rhodanwasserstoffsäure oder eines Rhodanürs, z. B. des Rhodankaliums, mit Chlorgas behandelt (oder mit Salpetersäure versetzt), so scheidet sich ein gelber pulveriger Körper aus, von dem man früher glaubte, dass er das Rhodan oder Schwefelcyan: C_2NS_2 im isolirten Zustande sei, deplacirt durch das Chlor. Neuere Untersuchungen haben aber darin Wasserstoff und Sauerstoff nachgewiesen und wahrscheinlich gemacht, dass seine Zusammensetzung veränderlich ist. Als Quelle des Mellans hat er grosses Interesse für den Chemiker, er wird unten, nach dem Xanthan, näher besprochen werden.

Wenn man die empirische Formel der Rhodanwasserstoffsäure: C_2NHS_2 mit der des Cyansäurehydrats: C_2NHO_2 vergleicht, so ergiebt sich, dass sich beide bis auf das letzte Glied gleichen, dass die Rhodanwasserstoffsäure angesehen werden kann als Cyansäurehydrat, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Dieselbe Beziehung stellt sich zwischen Rhodankalium: KaC_2NS_2 und cyansaurem Kali: KaO,C_2NO, zwischen Rhodanammonium: H_4N, C_2NS_2 und cyansaurem Ammoniumoxyd: H_4NO, C_2NO (und Harnstoff, da dieser gleiche Zusammensetzung mit cyansaurem Ammoniak hat) heraus. Völkel hält in der That die Annahme eines dem Cyan analogen Salzradicals: Rhodan, für unstatthaft, und also auch die aus diesen Annahmen sich ergebende Constitution der Rhodanwasserstoffsäure und der Rhodanmetalle für unrichtig. Er ändert die Formeln für die Rhodanwasserstoffsäure und für das Rhodankalium: HC_2NS_2 und KaC_2NS_2 in die Formeln: HS, C_2NS und KaS, C_2NS um, indem er 1 Aeq. Schwefel an den Wasserstoff oder das Kalium überträgt und bezeichnet dadurch, dass er diese Körper für Verbindungen resp. von Schwefelwasserstoff und Schwefelkalium mit einem (nicht isolirbaren) Cyansulphür: C_2NS, also für Sulfosalze oder Schwefelsalze, hält. Die Formel für die Rhodanwasserstoffsäure: HS,C_2NS entspricht dann ganz der Formel für das Cyansäurehydrat: HO, C_2NO, und eben so die Formel für das Rhodankalium: KaS, C_2NS (Kaliumsulfocyanat) vollkommen

der Formel für das cyansaure Kali: KaO, C_2NO. Die Sulfocyanate stehen dann zu den Cyanaten (Cyansäure-Salzen) in derselben Beziehung wie die Sulfocarbonate zu den Carbonaten und Alles, was bei den Sulfocarbonaten über die Constitution gesagt ist, gilt im Wesentlichen auch hier (Seite 756).

Zur Rechtfertigung dieser Ansicht hat Völkel auf die Aehnlichkeit im chemischen Verhalten, welches die analogen Verbindungen zeigen, aufmerksam gemacht. Cyankalium unter Zutritt von Luft, also Sauerstoff, geschmolzen verwandelt sich in cyansaures Kali, auf ähnliche Weise verwandelt sich Cyankalium, wenn es mit Schwefel in hoher Temperatur zusammengebracht wird, in Schwefelcyankalium. Die durch Säure frei gemachte Cyansäure zerfällt in Kohlensäure und Ammoniak; die Schwefelcyanwasserstoffsäure (die Rhodanwasserstoffsäure) wird ebenfalls durch Säure zersetzt und es tritt unter den Zersetzungsproducten neben Ammoniak unter Umständen Schwefelkohlenstoff: CS_2 auf, welcher die der Kohlensäure correspondirende Schwefelverbindung des Kohlenstoffs ist.

Eine Thatsache, welche Völkel als eine Hauptstütze für seine Ansicht betrachtet, dass nämlich Schwefelcyankupfer und Schwefelcyanblei nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden, hat sich als völlig unrichtig erwiesen; die genannten Verbindungen werden, eben so wie die Quecksilber- und Silberverbindungen, durch Schwefelwasserstoff vollständig zerlegt, es entstehen Schwefelmetalle und Schwefelcyanwasserstoffsäure oder Rhodanwasserstoffsäure, und schon oben ist diese Zersetzung als ein Mittel zur Darstellung der letztern angegeben worden. Dies redet mit sehr deutlichen Worten gegen Völkel's Ansicht, und spricht eben so deutlich für Berzelius' und Liebig's Annahme. Denn wenn in den genannten Verbindungen Schwefelmetalle mit Schwefelcyan verbunden enthalten wären, so müsste man die Zersetzung derselben durch Schwefelwasserstoff, durch eine Substitution des Schwefelwasserstoffs für die Schwefelmetalle erklären, was eine höchst gezwungene Erklärung wäre, während nach der Annahme, dass diese Verbindungen Haloidsalze sind, bei der fraglichen Zersetzung ganz einfach die Bildung von Schwefelmetallen stattfindet, wie z. B. bei der Zersetzung von Cyanquecksilber durch Schwefelwasserstoff. Auch verdient in Beziehung hierauf nochmals hervorgehoben zu werden, dass das neutrale Schwefelcyanblei durch Digestion oder Kochen mit Wasser in Rhodanwasserstoffsäure und eine basische Verbindung zerfällt (siehe oben), dass die Rhodanwasserstoffsäure rein sauer riecht und schmeckt, keineswegs den Geruch und Geschmack besitzt, welchen man an einer Verbindung des Schwefelwasserstoffs voraussetzen kann, und dass endlich eben so die löslichen Rhodanüre von Kalium, Natrium u. s. w. rein salzig schmecken und auf Zusatz von Säure nicht Schwefelwasserstoff ausgeben, wie es wohl der Fall sein würde, wenn sie Schwefelkalium und Schwefelnatrium enthielten.

Selenocyan.

Es war schon seit längerer Zeit bekannt, dass ein dem Rhodankalium (Sulfocyankalium) analoges, selenhaltiges Salz (Selenocyankalium: KaC_2NSe_2) erhalten werde, wenn man Blutlaugensalz, anstatt mit Schwefel, wie für die Bereitung von Rhodankalium, mit Selen erhitzt, aber die Leichtzersetzbarkeit des entstandenen Salzes hielt von weiteren Versuchen ab. Neuerlichst hat sich Crookes mit dem Gegenstande beschäftigt, und es ist ihm gelungen, eine Reihe von Selenocyan-Verbindungen darzustellen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 78, Seite 177 u. f.)

Schmilzt man 3 Thle. trockenes Blutlaugensalz mit 1 Thl. Selen in einer Retorte zusammen, digerirt man die Masse dann mit absolutem Alkohol, so löst dieser Selenocyankalium, cyansaures Kali und Cyankalium. Zersetzt man die letzten beiden Salze durch Einleiten von Kohlensäuregas und destillirt man hierauf mit dem Alkohol die entstandene Blausäure ab, so bleibt Selenocyankalium: $Ka C_2N Se_2$ in nadelförmigen Krystallen zurück.

Das Salz reagirt stark alkalisch und bewirkt beim Auflösen in Wasser, wie das Rhodankalium, eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur. Es schmilzt in verschlossenen Gefässen ohne Zersetzung und erstarrt wieder beim Erkalten. Bei Zutritt der Luft wird es aber schon wenig über 100° C. zersetzt. Säuren entwickeln daraus Cyanwasserstoffsäure und bewirken die Ausscheidung von Selen. Durch Wechselzersetzung lassen sich mittelst der Lösung desselben das unlösliche Selenocyansilber und Selenocyanblei darstellen.

Suspendirt man Selenocyanblei in Wasser und leitet man durch die erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff (Seite 835), so entsteht eine Lösung von Selenocyanwasserstoffsäure: HC_2NSe_2. Dieselbe ist sehr sauer und zersetzt sich beim Kochen und an der Luft äusserst leicht. Selbst im Vacuo über Schwefelsäure lässt sie sich nicht ohne Zersetzung concentriren, und fast alle Säuren bringen darin sogleich eine Fällung von Selen hervor. Eisen und Zink lösen sich in der Säure unter Entwickelung von Wasserstoff und die Säure treibt aus den Kohlensäure-Salzen die Kohlensäure aus. Durch Zusammenbringen der Säure mit den betreffenden Basen lassen sich die Selenocyanüre darstellen.

In den Lösungen von Eisenoxydsalzen entsteht durch die Säure oder die löslichen Salze ein bräunlichrother Niederschlag, aber es erfolgt sehr schnell Zersetzung unter Ausscheidung von Selen. Man wird nach einer charakteristischen Reaction zu suchen haben, um dem Radicale Selenocyan einen, dem Namen Rhodan entsprechenden Namen zu geben.

Xanthan.

Ueberschwefelcyan. = Formel: C_2NS_3 oder CyS_3. Zeichen: Xn. — Aequivalent: 74 oder 925. — In 100: Kohlenstoff 16,2, Stickstoff 18,9, Schwefel 64,9.

Das Xanthan ist ein dem Rhodan analoger Salzbilder, welcher im Aequivalente 1 Aeq. Schwefel mehr enthält als dieses. Es ist auch, wie das Rhodan, nicht im isolirten Zustande gekannt, sondern nur in Verbindung mit Wasserstoff und Metallen, in der Xanthanwasserstoffsäure und den Xanthanmetallen, und hat den Namen von der gelben Farbe der ersteren und mehrerer der letzteren, namentlich des Xanthanbleies, erhalten (ξανθος, gelb).

Die Xanthanwasserstoffsäure: HXn oder HC_2NS_3, ist stets ein Product der Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure: HC_2NS_2. Wöhler fand, dass die von ihm dargestellte wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure sehr schnell in Cyanwasserstoffsäure und einen gelben Körper zerfällt, welchen er geschwefelte Schwefelblausäure nannte. Später zeigte Liebig, dass bei der Zersetzung von trocknem Rhodankalium durch Chlorwasserstoffgas in einer Retorte, Cyanwasserstoffsäure und Schwefelkohlenstoff auftreten und dass der Hals der Retorte mit einer rothen oder gelben Substanz überzogen werde, die sich in heissem Wasser löst und aus der Lösung beim Erkalten als krystallinisches blassgelbes Pulver niederfällt. Woskresensky analysirte dieselbe und fand sie nach nach der Formel: $HCyS_3$ + oder $H(C_2NS_3)$ zusammengesetzt, worauf sie Liebig unter dem Namen Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure beschrieb. Wöhler nannte sie Ueberschwefelblausäure. Am genauesten ist dieselbe in Rücksicht auf ihre Darstellung und auf ihr Verhalten von Völkel studirt worden (Pogg. Annalen, Bd. 58, Seite 135 u. f. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43, S. 74), und Berzelius hat ihr zuletzt den Namen Xanthanwasserstoffsäure gegeben.

Am bequemsten erhält man die Xanthanwasserstoffsäure, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Xanthanverbindungen abgiebt, nach Völkel, auf folgende Weise. Man vermischt eine kalt gesättigte Lösung von Rhodankalium mit dem 6 bis 8fachen Volumen starker Salzsäure und überlässt das Gemisch 24 Stunden sich selbst. Anfangs gesteht das Ganze zu einem weissen Brei, in Folge der Ausscheidung von Chlorkalium, nach einigen Minuten färbt sich derselbe gelb, nach einer Stunde etwa tritt Gasentwickelung ein, es entweicht Kohlensäuregas, es dunstet Cyanwasserstoffsäure ab, die Masse verliert die gelatinöse Beschaffenheit und verwandelt sich in einen Brei von gelben feinen Nadeln, den man nur mit kaltem Wasser auszuwaschen braucht, um die reine Xanthanwasserstoffsäure zu haben.

Weniger bequem und vortheilhaft ist es, durch eine Auflösung von

1 Thl. Rhodankalium in 5 Thln. Wasser Chlorwasserstoffsäuregas zu leiten. Das Gas wird unter Wärmeentwickelung absorbirt, weshalb ein Theil Rhodanwasserstoffsäure unzersetzt entweicht; nach kurzer Zeit scheidet sich die Xanthanwasserstoffsäure in der Gestalt eines gelben Pulvers ab und gleichzeitig treten, nach der Temperatur verschiedene, secundäre Zersetzungsproducte auf, so Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ameisensäure, Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak.

Der Vorgang bei der Bildung der Xanthanwasserstoffsäure unter den angegebenen Umständen, so wie das Auftreten der manchfaltigen anderen Körper ist leicht zu erklären. Die Chlorwasserstoffsäure macht aus dem Rhodankalium Rhodanwasserstoffsäure frei, indem Chlorkalium entsteht; die Rhodanwasserstoffsäure zerfällt aber sehr bald in Cyanwasserstoffsäure und Xanthanwasserstoffsäure:

Rhodanwasserstoffsäure.		Cyanwasserstoffsäure.		Xanthanwasserstoffsäure.
$3(HC_2NS_2)$	geben	HC_2N	und	$2(HC_2NS_3)$

Ameisensäure und Ammoniak sind Producte der Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure durch die Chlorwasserstoffsäure (Seite 795). Die Bildung von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff rührt von einer andern Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure her; 1 Aeq. derselben verwandelt sich nämlich unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser in 1 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Schwefelkohlenstoff und 1 Aeq. Ammoniak: HC_2NS_2 und $2HO$ geben CO_2 und CS_2 und H_3N. Findet bei dem in Rede stehenden Processe eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur Statt, so vermindert sich die Ausbeute an Xanthanwasserstoffsäure, weil die Rhodanwasserstoffsäure dann unter Mitwirkung der Elemente von Wasser durch die Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak: HC_2NS_2 und $4HO$ geben $2CO_2$ und $2HS$ und H_3N. Leitet man daher Chlorwasserstoffsäuregas in eine concentrirte Auflösung von Rhodankalium, ohne dieselbe abzukühlen, so finden alle die erwähnten Zersetzungen der Rhodanwasserstoffsäure Statt und es hängt von der Concentration der Lösung ab, ob die eine oder die andere überwiegt. Es ist daher, wie gesagt, am zweckmässigsten, in der Kälte zu operiren. Der Grad der Verdünnung der Lösung des Rhodankaliums ist dann für den wesentlichen Zweck gleichgültig, nur bildet sich die Xanthanwasserstoffsäure in verdünnter Lösung viel langsamer als in concentrirter, weil die Rhodanwasserstoffsäure weit schneller durch concentrirte Salzsäure als durch verdünnte zersetzt wird (Völkel).

Die Xanthanwasserstoffsäure ist geruchlos und geschmacklos, in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem löst sie sich vollständig, aber nur in geringer Menge auf und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten in prächtigen gelben Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie mehr auflöslich als in siedendem Wasser. Die Auflösungen in Wasser und Alkohol reagiren schwach sauer. Die von Woskresensky gefundene Zusammensetzung der Säure ist von Völkel bestätigt worden.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Xanthanwasserstoffsäure schon in der Kälte auf, Wasser scheidet sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab; beim Kochen mit Schwefelsäure findet Entwickelung von schwefliger Säure Statt.

Concentrirte Salzsäure, welche in der Kälte wenig, beim Sieden mehr auflösend auf die Säure wirkt, verändert dieselbe nur wenig; nur ein kleiner Theil zersetzt sich unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Ammoniak: $H(C_2NS_3)$ und 4 HO geben 2 CO_2 und H_3N und 2 HS und S. Salpetersäure veranlasst in der Wärme die Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak.

Von wasserfreiem Chlor erleidet die Xanthanwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, bei gelindem Erwärmen aber wird sie unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorcyan und Chlorwasserstoffsäure in einen braunrothen in Wasser unlöslichen Körper verwandelt. Leitet man in die wässerige Lösung der Säure Chlorgas, so scheidet sich ein gelber Körper aus, der durch Ueberschuss von Chlor wieder verschwindet, indem Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure entstehen.

Die Säure ist nicht flüchtig. Ihre Zersetzung beginnt bei 140° unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, die sich im Retortenhalse ansetzt, aber sehr bald wieder in Xanthanwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure zerfällt. Ueber 200° treten ausser diesen Zersetzungsproducten noch Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf, bei noch höherer Temperatur entweicht Ammoniak und es bleibt Mellan (unreines) als grauer Körper zurück, der endlich bei Glühhitze in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt (Liebig). Völkel hat durch Zersetzung der Xanthanwasserstoffsäure in höherer Temperatur eine ganze Reihe neuer Körper erzielt. Der Weg zur Darstellung derselben war im Allgemeinen der folgende. Die Xanthanwasserstoffsäure wurde im Oelbade längere Zeit hindurch auf einer bestimmten Temperatur erhalten, der Rückstand zur Entfernung des Auflöslichen, namentlich der unzersetzten Säure, mit Wasser ausgekocht und dann mit verdünnter Kalilauge behandelt, welche die neuen Körper löste, unter Zurücklassung von Schwefel. Durch Säuren wurden die Körper aus dieser Lösung gefällt. Bei 145 bis 150° C. resultirten so: Melensulfid und Xanthensulfid, bei 150 bis 180° C. Phaiensulfid und Xuthensulfid, bei 180° bis 225° C. Leucensulfid, bei 225° bis 300° C. endlich ein schwefelfreier Körper, das Polien: $C_4N_4H_4$. Ausserdem wurden noch die Körper α β γ δ ε gefunden, deren Constitution aber noch in Zweifel gelassen (Poggendorff's Annalen, Bd. 61, S. 149 u. f.)

Der Wasserstoff der Xanthanwasserstoffsäure kann, wie in jeder anderen Wasserstoffsäure, durch Metalle vertreten werden nnd es entstehen so Xanthanmetalle. Die Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen schön gelben Niederschlag, mit salpetersaurem Silber-

oxyd ebenfalls einen gelben Niederschlag, der aber leicht, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt wird; Quecksilberchlorid erzeugt darin einen gelblichweissen, schwefelsaures Kupferoxyd einen gelben, Zinnchlorür einen gelben, Platinchlorid einen braungelben Niederschlag.

Ganz eigenthümliche Erscheinungen zeigen sich beim Zusammentreffen der Xanthanwasserstoffsäure mit den Lösungen der alkalischen Basen. Ammoniakgas z. B. wird von der Säure begierig aufgenommen, indem Xanthan-Ammonium sich bildet, welches von kaltem Wasser ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden, aufgelöst wird; erwärmt man aber diese Lösung nur gelinde, so wird Ammoniak frei, es findet eine Ausscheidung von Schwefel Statt und die Lösung färbt sich gelb. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Zusammenbringen von Xanthanwasserstoffsäure mit Aetzammoniakflüssigkeit oder Kalilauge, nur dass sich im letzteren Falle der Schwefel im Ueberschusse der Kalilauge löst. Keineswegs wird unter diesen Umständen die Xanthanwasserstoffsäure vollständig zersetzt; die Menge des Schwefels, welche sich ausscheidet, beträgt nur ohngefähr 5 Procent vom Gewichte der Säure und wenn man die von dem Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Säure versetzt, so scheidet sich bald die unzersetzte Xanthanwasserstoffsäure wieder ab. Es liegt nun sehr nahe, zu glauben, dass das durch Ausscheidung von Schwefel aus einem Theile der Xanthanwasserstoffsäure entstandene Product Rhodanwasserstoffsäure sei, dies ist aber nach Völkel nicht der Fall. Die gelbe ammoniakalische Flüssigkeit z. B. enthält keine Spur von Rhodanammonium, was, nach dem Ansäuern derselben, durch Eisenchlorid leicht zu ermitteln steht, und auch wenn man durch eine sehr verdünnte Säure die unzersetzte Xanthanwasserstoffsäure gefällt hat, lässt sich in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spur einer Rhodanverbindung nachweisen. Erhitzt man aber diese Flüssigkeit (oder fällt man die Xanthanwasserstoffsäure durch concentrirte Säure), so entsteht Rhodanwasserstoffsäure und Xanthanwasserstoffsäure scheidet sich aus. Dies scheint anzudeuten, dass in der Flüssigkeit eine Verbindung enthalten ist, deren Schwefelgehalt zwischen dem der Xanthanwasserstoffsäure und der Rhodanwasserstoffsäure liegt und welche beim Erwärmen der Flüssigkeit in erstere und letztere zerfällt. Die Entstehung dieser Verbindung und das nachherige Zerfallen derselben findet, nach Völkel, wahrscheinlich auf folgende Weise Statt: 2 Aeq. Xanthanwasserstoffsäure: $C_4N_2H_2S_6$ geben 1 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. der Verbindung: $C_4N_2H_2S_5$ und die letztere zerfällt dann wieder in 1 Aeq. Rhodanwasserstoffsäure und 1 Aeq. Xanthanwasserstoffsäure, in C_2NHS_2 und C_2NHS_3.

Dieselbe Ansicht, welche Völkel für die Constitution der Rhodanwasserstoffsäure und die Rhodanüre geltend zu machen gesucht hat (Seite 836), umschliesst auch die analogen Xanthanverbindungen. Die Xanthanwasserstoffsäure kann nämlich, nach Völkel, betrachtet werden als die Verbindung eines Cyansulfids: C_2NS_2 mit Schwefelwasserstoff,

als HS, C_2NS_2, und die Xanthanmetalle sind dann Verbindungen von demselben Cyansulfid mit Schwefelmetallen. Das Zerfallen der Xanthanwasserstoffsäure in Schwefel und Rhodanwasserstoffsäure und die Umsetzung der letztern in Cyanwasserstoffsäure und Xanthanwasserstoffsäure wird von Völkel hier noch zu Gunsten dieser Ansicht hervorgehoben.

Sogenanntes Schwefelcyan.

Ein durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf Rhodankaliumlösung entstehender gelber Körper, von welchem nicht einmal die quantitative Zusammensetzung, geschweige denn die Constitution erkannt ist, geht unter dem Namen sogenanntes Schwefelcyan in der Wissenschaft.

Liebig machte zuerst die Beobachtung, dass sich beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Auflösung von Rhodankalium (Schwefelcyankalium) ein gelber Körper abscheidet, welcher Kohlenstoff und Stickstoff in dem Aequivalent-Verhältnisse von 2 : 1, also in demselben Verhältnisse wie das Cyan, und Schwefel in dem Verhältnisse wie das Radical der Rhodanwasserstoffsäure (der Schwefelblausäure) enthält. Derselbe wurde deshalb in der That für dies Radical, für Schwefelcyan: CyS_2 (Rhodan) genommen, und zog deshalb und weil er beim Erhitzen Mellan hinterlässt, also eine Quelle dieses interessanten Radicals abgiebt, die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade auf sich (Seite 836). Parnell fand indess später bei einer Analyse des Körpers, neben den Elementen des Cyans und neben Schwefel, auch Wasserstoff und Sauerstoff (den letzteren aus dem Verluste). Gundlach und Bengiesser, welche sich hierauf, durch Liebig veranlasst, ebenfalls mit diesem Körper beschäftigten, bestätigten zwar im Allgemeinen die Angaben Parnell's, kamen aber zugleich zu dem Resultate, dass die Zusammensetzung desselben nach Verschiedenheit der Umstände verschieden sein könne (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 39, S. 198 u. f.). Hierauf machte Völkel die Natur und Entstehung des Körpers zum Gegenstande einer speciellen Untersuchung (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 43, S. 87 u. f.) und zuletzt haben sich Jamieson, Laurent und Gerhardt mit demselben beschäftigt (Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 59, S. 339; *Annales de chimie et physique T.* 19, *p.* 98).

Wenn man in eine concentrirte Auflösung von Rhodankalium einen Strom Chlorgas treten lässt, während man dieselbe durch kaltes Wasser beständig abkühlt, so scheidet sich der gelbe Körper aus, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure. Keine Spur von Kohlensäure und Ammoniak entsteht dabei; zeigen sich diese Stoffe, so rühren sie von cyansaurem Kali her, welches in dem Rhodankalium vorkommen kann. Beim Abdampfen der

von dem gelben Körper getrennten Flüssigkeit entweicht eine Menge Salzsäure und es bleiben schwefelsaures Kali und Chlorkalium zurück. Ist die Auflösung des Rhodankaliums verdünnt, so entsteht beim Einleiten von Chlor in dieselbe nichts von dem gelben Körper, sondern es erfolgt vollständige Zersetzung in Cyan, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, gerade so als wenn man eine verdünnte Lösung von Rhodanwasserstoffsäure mit Chlor behandelt.

Auf angegebene Weise erhalten ist der gelbe Körper pulverig, nicht krystallinisch, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen giebt er, neben etwas Rhodanwasserstoffsäure und Wasser, Schwefel und Schwefelkohlenstoff aus, mit Hinterlassung von Mellan, das in starker Glühhitze in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt (Liebig).

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn auf und Wasser fällt ihn aus der Lösung unverändert, ein Verhalten, welches man zur Reindarstellung des Körpers benutzt hat. Mit Kalium erwärmt liefert er Schwefelkalium, Cyankalium, Rhodankalium (Liebig).

Ammoniakflüssigkeit löst ihn in der Kälte zum grössten Theil, beim Erwärmen bis auf einen kleinen Rückstand. Diese Auflösungen geben mit Säuren einen hellgelben flockigen Niederschlag (Liebig). Verdünnte Kalilauge löst ihn in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht und vollständig zu einer intensiv rothen Flüssigkeit. Am leichtesten bewirkt man die Auflösung, wenn man ihn mit concentrirter Kalilauge zusammenreibt und dann eine grosse Menge Wasser zusetzt. Säuren scheiden ihn aus dieser Auflösung unverändert, so dass er hiernach den Charakter einer Säure zeigt. Erhält man aber diese Auflösung längere Zeit im Kochen, so wird sie heller und Säuren fällen dann einen helleren Körper, während Schwefelwasserstoff und Rhodanwasserstoffsäure frei werden (siehe unten).

Die analytischen Resultate Parnell's und Völkel's stimmen im Allgemeinen recht gut überein. Es wurden nämlich gefunden:

	Parnell.	Völkel.
Kohlenstoff . .	20,06 . .	19,93
Stickstoff . . .	23,23 . .	23,31
Schwefel . . .	52,59 . .	52,68
Wasserstoff . .	0,92 . .	1,08
(Verlust) Sauerstoff . .	3,20 . .	3,00
	100,00	100,00.

Parnell berechnet hieraus die Formel; $C_{12}N_6S_{12}H_3O$, während Völkel die Formel: $C_8N_4S_8H_2O$ vorschlägt, und beide suchen die Entstehung des Körpers aus dem Rhodankalium nach diesen Formeln zu erklären (a. a. O.).

Jamieson, welcher fand, dass der auf angegebene Weise gewonnene Körper beim Kochen mit Wasser, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, an dies etwas abgiebt, kochte den Körper wiederholt mit

Wasser, so lange dasselbe noch etwas auflöste und analysirte das zurückbleibende rein gelbe Pulver. Die Analysen ergaben im Mittel:

	Jamieson.
Kohlenstoff	19,17
Stickstoff	22,36
Schwefel	50,88
Wasserstoff . . .	1,50
Sauerstoff	6,01
	100,00,

was namentlich in Rücksicht auf den Gehalt an Schwefel und Sauerstoff sehr abweicht von den Resultaten Parnell's und Völkel's. Er berechnete die Formel: $C_4N_2S_4H_2O$, welche die Elemente von 1 Aeq. Rhodan (C_2NS_2), 1 Aeq. Rhodanwasserstoffsäure (HC_2NS_2) und 1 Aeq. Wasser (HO) umfasst (a. a. O).

Laurent und Gerhardt erkannten unter dem Mikroskope, dass dem gelben Körper häufig weisse Nadeln oder Schuppen beigemengt seien, und sie fanden, dass, wenn man das Durchleiten des Chlors durch die Rhodankaliumlösung zu verschiedenen Zeiten unterbreche, einzelne der entstehenden Niederschläge fast frei von diesen Krystallen erhalten werden könnten. Die Analyse des von Krystallen möglichst freien Körpers ergab ihnen:

	Laurent und Gerhardt.
Kohlenstoff . . .	20,45
Schwefel	53,91
Wasserstoff . . .	0,66,

woraus sie die Formel: $C_6N_3S_6H$ berechnen, welche fordert:

Kohlenstoff . . .	20,57
Stickstoff	24,00
Schwefel	54,86
Wasserstoff . . .	0,57
	100,00.

Alle Analysen haben hiernach bestätigt, dass der gelbe Körper Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse enthält, in welchem diese Elemente Cyan bilden (C_2 : N), und Schwefel in dem Verhältnisse wie im Rhodan (C_2N : S_2). Nach Parnell, Völkel und Jamieson findet sich ausserdem noch Wasserstoff und Sauerstoff, nach Gerhardt und Laurent nur Wasserstoff. Es mag bemerkt werden, dass auch Liebig den Sauerstoffgehalt für sehr problematisch hält, weil bei der Destillation des Körpers, ausser etwas Wasser, kein sauerstoffhaltiges Product auftritt und dass der Körper nach Liebig wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen ist.

In der Wärme ist die Zersetzung der Rhodanwasserstoffsäure durch

Chlor viel complicirter. Leitet man in eine concentrirte Auflösung von Rhodankalium, ohne dieselbe abzukühlen, Chlorgas, so erhöht sich die Temperatur nach und nach bis zum Sieden, es scheidet sich bald ein gelber Körper ab, es entweicht Rhodanwasserstoffsäure unzersetzt und zugleich entwickelt sich eine grosse Menge von Gasblasen, die vorzugsweise aus Kohlensäure bestehen. Die von dem gelben Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthält sehr viel Ammoniak, beim Abdampfen derselben entweicht eine bedeutende Menge Salzsäure und als Rückstand bleibt eine Salzmasse, welche nach schwachem Glühen nur aus schwefelsaurem Kali und zwar zum Theil aus dem sauren Salze besteht.

Der auf diese Weise gewonnene gelbe Körper unterscheidet sich von dem in der Kälte abgeschiedenen nur dadurch, dass er eine etwas hellere Farbe besitzt und dass kochender Alkohol eine sehr geringe Menge davon zu einer Auflösung aufnimmt, welche Blei- und Silbersalze gelb fällt. Völkel fand darin Kohlenstoff 18,22, Stickstoff (berechnet) 21,26, Wasserstoff 1,26, Schwefel 55,86, Sauerstoff (Verlust) 3,4, und berechnete daraus die Formel: $C_8N_4H_2S_9O$. Er enthält daher Kohlenstoff und Schwefel nicht in dem Verhältnisse, wie die Rhodanwasserstoffsäure und der in der Kälte dargestellte gelbe Körper, sondern er enthält 1 Aeq. Schwefel mehr als dieser und ist daher nach Völkel muthmaasslich ein Gemenge des vorigen Körpers mit einem Zersetzungsproduct der Xanthanwasserstoffsäure (Ueberschwefelblausäure).

Im Allgemeinen wie Chlor wirkt auch Salpetersäure auf Rhodankaliumlösung. Erwärmt man eine Auflösung dieses Salzes mit Salpetersäure, so tritt sehr heftige Reaction ein; unter Entwickelung einer grossen Menge von Kohlensäure und Stickstoffoxydgas scheidet sich ein gelber Körper ab und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure und Ammoniak, wie bereits Liebig gefunden hat. Der gelbe Körper gleicht im Wesentlichen dem vorigen, aber seine Auflösung in Kalilauge hat eine hellere Farbe. Völkel fand darin Kohlenstoff 18,85, Stickstoff (berechnet) 21,99, Wasserstoff 1,25, Schwefel 54,11, Sauerstoff (Verlust) 3,8 und hält ihn für ein Gemenge aus Zersetzungsproducten der Rhodanwasserstoffsäure und Xanthanwasserstoffsäure (a. a. O.).

Thiocyanwasserstoffsäure. Die Einwirkung der Alkalien auf das sogenannte Schwefelcyan, sowohl das mittelst Chlor als auf das mittelst Salpetersäure erhaltene, ist von Parnell ausführlich untersucht worden. Obgleich die Resultate dieser Untersuchung noch sehr der Bestätigung bedürfen, da namentlich weder Gundlach und Bengiesser noch Völkel ein so constantes Product, wie es Parnell erhielt, erlangen konnten, so mag doch das Wesentliche davon kurz angeführt werden.

Digerirt man nach Parnell 3 Thle. des gelben Körpers mit ohngefähr 4 Thln. Kalihydrat und 20 bis 25 Thln. Wasser, oder 1 Thl. des gelben Körpers mit 27 bis 28 Thln. einer Kalilauge von 1,06 specif. Gew. drei Stunden lang bei 48° C. und erhitzt man zuletzt eine halbe

Stunde lang zum Sieden, so löst sich alles auf und beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge einer schwarzen Materie ab, welche man abfiltrirt. Versetzt man dann das Filtrat mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so erhält man entweder einen schön citronengelben oder aber einen dunklen Niederschlag, der ein Gemenge ist von zwei Substanzen, einer hell citronengelben und einer braunen fast schwarzen, welche letztere Aehnlichkeit hat mit Paracyan. Wäscht man den Niederschlag mit kaltem Wasser bis zur Entfernung der Salze und behandelt man ihn dann mit heissem Alkohol, so löst sich die gelbe Substanz und bleibt beim Verdampfen der Lösung als rein citronengelbes krystallinisches Pulver zurück.

Dieselbe schmeckt stark bitter und scharf, verdickt den Speichel und der Staub davon erregt Niesen. Sie bedarf mehr als 1000 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung. Kochendes Wasser löst 2,36 Proc., kalter Alkohol 4 Proc., kochender ohngefähr 14 Proc. Die Auflösungen röthen Lackmus nach einiger Zeit. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel und es bleibt eine braune Substanz zurück, die in starker Hitze völlig verschwindet. In einer Röhre erhitzt giebt sie Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff mit Zurücklassung derselben braunen Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst sie, Wasser fällt sie aus der Lösung, Salpetersäure zersetzt sie, es entstehen Schwefelsäure, Kohlensäure und salpetrige Säure.

Die Analyse ergab Parnell: Kohlenstoff 17,59, Stickstoff 20,37, Schwefel 55,16, Wasserstoff 1,76, Sauerstoff 5,12, woraus er die empirische Formel: $C_{10}N_5S_{12}H_6O_2$ ableitet. Parnell meint, das Verhalten gegen Metalloxyde so wie die Art und Weise der Bildung dieser Substanz scheine darauf zu deuten, dass dasselbe das Hydrat einer vierbasischen Wasserstoffsäure sei $H_4\ (C_{10}N_5S_{12}) + 2$ aq. oder $H_4\ (Cy_{10}S_{12}) + 2$ aq. Er hat für diese Säure den Namen Thiocyanwasserstoffsäure vorgeschlagen; wonach die Verbindungen des Radicals: $C_{10}N_5S_{12}$, des Thiocyans, mit den Metallen, Thiocyanüre heissen (a. a. O.).

Schwefelmellanwasserstoffsäure. Schon Liebig erkannte, dass das sogenannte Schwefelcyan mit Leichtigkeit von Kaliumsulfhydrat gelöst werde und dass Säuren aus der entstandenen Lösung einen gelblich weissen, schleimigen Niederschlag fällen. Diesen Niederschlag hat Jamieson näher untersucht und als eine schwefelhaltige und stickstoffhaltige Säure erkannt, der er den Namen Schwefelmellanwasserstoffsäure gegeben (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 59, S. 341).

Zur Darstellung derselben trägt man in eine ziemlich concentrirte siedende Lösung von Kaliumsulfhydrat bis zur Sättigung sogenanntes Schwefelcyan. Es löst sich auf bis auf eine geringe Menge eines braunen Körpers. Man hält die filtrirte Lösung, in welcher eine grosse Menge Rhodankalium vorkommt, 10 bis 12 Stunden im Sieden, lässt sie dann erkalten und neutralisirt sie mit Essigsäure. Der entstandene Niederschlag ist

ein Gemenge der Säure mit Schwefel; man wäscht ihn gut aus und behandelt ihn mit Ammoniakflüssigkeit in der Kälte, welche die Säure löst und den Schwefel fast vollständig zurücklässt. Die filtrirte Lösung wird warm stehen gelassen, bis jede Spur von Schwefelammonium verschwunden ist, worauf sie mit Thierkohle versetzt und so lange gekocht wird, bis auf Zusatz einer Mineralsäure ein schneeweisser Niederschlag entsteht. Dieser ist die reine Säure.

Die Säure ist in kaltem Wasser kaum löslich und selbst in siedendem nur in geringer Menge; sie scheidet sich beim Erkalten der siedenden Lösung in sehr kleinen weissen nadelförmigen Krystallen aus. In Alkohol und Aether ist die Säure ebenfalls fast unlöslich. Sie besitzt keinen Geschmack, röthet aber Lackmuspapier. Beim Erhitzen giebt sie Schwefelwasserstoffgas und es bleibt Mellan. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt entsteht wässerige Cyanursäure und es entweicht Schwefelwasserstoff.

Die Analyse der Säure führte zu der Formel: $C_6 N_4 S_4 H_4$, nach welcher sie die Elemente von Mellan ($C_6 N_4$) und Schwefelwasserstoff (4 HS) enthält, was durch ihre Zersetzung in der Wärme bestätigt wird. In der Formel ist 1 Aeq. Wasserstoff vertretbar durch 1 Aeq. Metall, so dass also 1 Aeq. Schwefelwasserstoff oder 1 Aeq. Wasserstoff eine andere Function hat, als die übrigen 3 Aeq. Schwefelwasserstoff oder Wasserstoff. Die Formel der Säure ist entweder $HS \frown C_6 N_4 S_3 H_3$ oder H ($C_6 N_4 S_4 H_3$), je nach der Constitution, welche man ihr giebt.

Das Kalisalz und Natronsalz werden durch Eintragen der Säure in erwärmte Kalilauge und Natronlauge und Erkaltenlassen der Lösung krystallisirt erhalten. Das Kalisalz ist $C_6 N_4 S_4 H_3 Ka + 3$ aq., das ist Ka. ($C_6 N_4 S_4 H_3$) + 3 aq. Das Natronsalz ist analog zusammengesetzt. Die Salze der alkalischen Erden lassen sich durch Kochen der Säure mit den Kohlensäure-Salzen der alkalischen Erden darstellen. Sie sind ebenfalls krystallisirbar. Löst man die Säure in Ammoniakflüssigkeit und giebt man zu der Lösung salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen voluminösen Niederschlag des Silbersalzes: Ag ($C_6 N_4 S_4 H_3$).

Rubean und Flavean.

Durch gegenseitige Einwirkung von Cyan und Schwefelwasserstoff entstehen zwei verschiedene Verbindungen, eine krystallisirte gelbe, welche von Gay-Lussac, und eine krystallisirte orangenrothe, welche von Wöhler entdeckt und später von Völkel analysirt worden ist (Wöhler, Pogg. Annal. Bd. 3, S. 177. Liebig und Wöhler ebendaselbst Bd. 24, S. 167. Völkel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 314). Die Verbindungen führten den empirischen Namen Cyan-Schwefelwasserstoff, sind indess von Berzelius für die Wasserstoffsäuren zweier

verschiedener quaternärer Radicale, des **Flaveans** und **Rubeans**, genommen worden.

Die rothe Verbindung wird erhalten, wenn man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas zusammen in Wasser, oder besser in Alkohol treten lässt und zwar so, dass das Schwefelwasserstoffgas stets im Ueberschusse vorhanden ist. Der Alkohol färbt sich zuerst gelb, indem anfangs die gelbe Verbindung entsteht, dann lebhaft gelbroth und hierauf scheidet sich die rothe Verbindung in kleinen Krystallen aus. Um jede Spur der gelben Verbindung in die rothe umzuwandeln, ist es nöthig, noch einige Zeit Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit gehen zu lassen, nachdem man mit dem Einleiten von Cyangas aufgehört hat. Durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Behandlung der Lösung mit Thierkohle erhält man die Krystalle rein, glänzend und von ausgezeichnet schöner orangenrother Farbe.

Von kaltem Wasser wird diese interessante Verbindung kaum gelöst. Bildet sie sich in Wasser, so scheidet sie sich in dicken, aus feinen Krystallnadeln bestehenden orangegelben Flocken ab. Beim gelinden Erhitzen sublimirt sie zum Theil unverändert, zum Theil zersetzt sie sich und giebt Schwefelammonium und Kohle. Mit metallischem Kupfer erhitzt giebt sie viel Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgelöst, von Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt. Schwefligsäuregas, Chlorwasserstoffsäuregas und Chlorgas sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung darauf. Mit concentrirter Salzsäure gekocht wird sie, unter Aufnahme der Bestandtheile von 3 Aeq. Wasser, in Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Oxalsäure verwandelt (**Wöhler**, **Völkel**).

Aus dem Resultate von **Völkel's** Analyse leitet sich die empirische Formel: $C_2NH_2S_2$ für die Verbindung ab. Giebt man zu einer kalten alkoholischen Auflösung derselben eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren, so entsteht ein lebhaft gelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung, nach **Völkel**, der empirischen Formel: C_2NHPbS_2 entspricht. Man erkennt sogleich, dass darin 1 Aeq. Wasserstoff der rothen Verbindung durch 1 Aeq. Blei vertreten ist.

Berzelius hält dafür, aus Gründen, ähnlich denen, wie sie bei der Erörterung der Constitution der Rhodanwasserstoffsäure vorgebracht worden sind (Seite 837), dass die rothe Verbindung, wie schon oben angedeutet, als die Wasserstoffsäure eines quaternären, nach der Formel: C_2NHS_2 zusammengesetzten Radicals, welches er **Rubean** nennt, also als **Rubeanwasserstoffsäure**: $H(C_2NHS_2)$ angesehen werden müsse. Der gelbe Niederschlag, durch Bleilösung hervorgebracht, ist dann Rubeanblei: $Pb(C_2NHS_2)$.

Völkel giebt der rothen Verbindung die rationelle Formel: $HS + C_2NHS$, der Bleiverbindung die Formel: $PbS + C_2NHS$, nach denen dieselbe resp. zu den Sulphosäuren und Sulphosalzen gehören. Schreibt

man die Formel für die rothe Verbindung: $HS^\frown C_2NHS$, so gehört dieselbe zu den gepaarten Säuren (Seite 756).

Kocht man die Bleiverbindung mit Wasser, so scheidet sich Schwefelblei aus, es entwickelt sich Cyangas, und man findet in dem Wasser die rothe und gelbe Verbindung. Dieselbe Zersetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine Lösung der rothen Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Völkel meint nun, dass in diesen Fällen ganz einfach das Schwefelmetall aus der Verbindung trete, und dass dann der damit verbundene Körper: C_2NHS in Cyan und die rothe und gelbe Verbindung zerfalle ($5C_2NHS$ geben $2C_2N$ und $C_2NH_2S_2$ und $C_4N_2H_2S_2$). Berzelius ist der Ansicht, dass diese Zersetzung gegen die von Völkel aufgestellte Constitution der fraglichen Verbindungen spreche, und dass man annehmen müsse, es werde das Schwefelmetall gebildet aus den Metallen und dem Schwefel des Rubeans, und dass in Folge davon die übrigen Elemente des Rubeans sich zu neuen Verbindungen ordnen müssten.

Ammoniak ist ohne Wirkung auf die rothe Verbindung. Kalte verdünnte Kalilauge löst dieselbe auf und Säuren scheiden sie aus der Lösung wieder ab, als Beweis, dass die entsprechende Kaliumverbindung, das Rubeankalium: Ka (C_2NHS_2) nach Berzelius, die Verbindung: KaS, C_2NHS nach Völkel, wenigstens in Auflösung existiren kann.

Erhitzt man die rothe Verbindung mit concentrirter Kalilauge, so erhält man Schwefelkalium, Cyankalium und Rhodankalium (Schwefelcyankalium). Ganz anders wirkt verdünnte heisse Kalilauge. Kocht man sie mit dieser, so erhält man Ammoniak, oxalsaures Kali und Schwefelkalium und es wird keine Spur von Rhodankalium gebildet. In dem ersten Falle wird also der Wasserstoff von 2 Aeq. der Verbindung mit dem Sauerstoff von 4 Aeq. Kali als Wasser abgeschieden, in dem zweiten Falle zersetzt sich 1 Aeq. der Verbindung mit 2 Aeq. Kali und 1 Aeq. Wasser und liefert 2 Aeq. Schwefelkalium, 1 Aeq. oxalsaures Kali und 1 Aeq. Ammoniak. Dies letztere Verhalten, so wie das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure (siehe oben) entspricht dem Verhalten des Oxamids: $C_2NH_2O_2$, und vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit unserer Verbindung: $C_2NH_2S_2$, so findet man, dass die letztere angesehen werden kann als Oxamid, worin die 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel vertreten sind. Oxamid ist oxalsaures Ammoniumoxyd minus 2 Aeq. Wasser: $H_4NO, C_2O_3 - 2HO$, die rothe Verbindung ist oxalsaures Ammoniumoxyd, dessen Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, minus 2 Aeq. Schwefelwasserstoff: $H_4NS, C_2S_3 - 2HS$. Laurent nennt die rothe Verbindung daher Schwefeloxamid (Pharm. Centralblatt 1851, S. 98).

Die gelbe Verbindung bildet sich leicht, wenn man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas zusammen in Alkohol treten lässt und zwar so, dass das Cyangas stets in kleinem Ueberschusse vorhanden ist. Sie bleibt dabei in Auflösung. Verdampft man diese Auflösung, so kann man

einen kleinen Theil als strahlige Krystallisation erhalten, aber bei weitem der grösste Theil wird zersetzt und in eine braune schwefelhaltige Substanz verwandelt. Die Auflösung verhält sich ähnlich der der rothen Verbindung und sie wird durch basische Oxyde noch leichter zersetzt. Weder neutrales noch basisches essigsaures Bleioxyd fällen dieselbe; Silberlösung giebt damit sogleich Schwefelsilber und Cyangas.

Gay-Lussac, der Entdecker dieser Verbindung, erhielt dieselbe in feinen hellgelben Krystallnadeln beim Zusammenbringen von 2 Vol. Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas im feuchten Zustande, und Laurent stellte dieselbe auf ähnliche Weise dar, indem er nämlich in eine grosse, mit Cyan gefüllte Flasche, deren Wände befeuchtet waren, einen Strom Cyangas und Schwefelwasserstoff leitete, so dass das erstere stets im Ueberschusse vorhanden war. Es bildeten sich überall im Gefässe lange gelbe Nadeln, die in Aether gelöst, und durch Umkrystallisiren aus Aether rein erhalten wurden.

Aus dem Volumenverhältnisse, in welchem sich, nach Gay-Lussac, Cyangas und Schwefelwasserstoffgas zu der gelben Verbindung vereinigen, ergiebt sich die empirische Formel: $C_4N_2H_3S_3$. Völkel schreibt dieselbe, der Formel für die rothe Verbindung analog: $HS + 2\,C_2NHS$; Berzelius: $H(C_4N_2H_2S_3)$, nach welcher die gelbe Verbindung die Wasserstoffsäure eines Radikals, des Flaveans, ist. Laurent, welcher die Verbindung analysirte, fand eine andere Zusammensetzung, fand die Verbindung der Formel C_2NSH entsprechend. Nimmt man aus der Formel für das oxalsaure Ammoniumoxyd 3 Aeq. Wasser hinweg, $H_4NO, C_2O_3 - 3\,HO$, so bleibt C_2NOH, das heisst, die mit unserer Verbindung correspondirende Sauerstoffverbindung. Man kann daher sagen, dass unsere Verbindung entsteht, indem aus der dem oxalsauren Ammoniumoxyd entsprechenden Schwefelverbindung 3 Aeq. Schwefelwasserstoff austreten: $H_4NS, C_2S_3 - 3\,HS$. Nennt man die Sauerstoffverbindung Oxalenid, so ist unsere Verbindung Schwefel-Oxalenid, und ihre Constitution gleicht dann der Constitution der rothen Verbindung (Laurent, Pharm. Centralblatt 1851. S. 94).

Schwefelwasserstoff-Rhodanwasserstoff.

(Schwefelwasserstoff - Schwefelcyanwasserstoff.)

Wenn man 10 Vol. wasserfreien Alkohol bei 10° C. mit Ammoniakgas sättigt, die Flüssigkeit sodann mit einer Auflösung von 1,6 Vol. Schwefelkohlenstoff und 1,4 Vol. Alkohol in einer Flasche vermischt, welche von dem Gemische vollständig erfüllt wird, und dieselbe hierauf wohlverschlossen bei 15° C. stehen lässt, so scheidet sich nach ohngefähr 2 Stunden ein Salz krystallinisch aus, welches Ammoniumsulfocarbonat ist. Seiht man die klare Flüssigkeit schnell durch Leinen von diesem Salze ab, lässt man dieselbe dann in einer Flasche, luftdicht verschlossen,

10 Stundnn lang bei 15 ° C. stehen und kühlt man sie hierauf erst bis 8 ° C., dann in mit Eis gemengtem Wasser ab, so erhält man ein anderes Salz angeschossen, das durch Abwaschen mit eiskaltem Alkohol und Pressen zwischen Fliesspapier rein erhalten werden kann. Zeise, der Entdecker dieses Salzes (Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 48, S. 95), nennt es Ammoniumsulfocyanhydrat oder Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelammonium und giebt ihm die Formel: $H_4NS + C_2NHS_2$.

Löst man 1 Thl. dieses Salzes in 3 Thln. Wasser, und vermischt man die Lösung sogleich mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnt sind, so scheidet sich beim Verdünnen mit vielem Wasser, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff, ein ölartiger Körper aus, welcher die der Ammoniumverbindung entsprechende Wasserstoffverbindung, also ein Wasserstoffsulfocyanhydrat: $HS + C_2NHS_2$ ist.

Nach Berzelius, welcher die, nicht im isolirten Zustande gekannte Verbindung: C_2NH als ein zusammengesetztes Radical betrachtet, dem er den Namen Urén gegeben hat, weil er das Oxyd desselben: C_2NHO_2, gepaart mit Ammoniak, in dem Harnstoff enthalten glaubt, ist der ölartige Körper ein Doppelsulfid aus Urénsulfid und Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff): $HS + (C_2NH)S_2$ und das Ammoniaksalz das Doppelsulfid aus Ammoniumsulfuret und Urénsulfid. Er bemerkt hierzu, dass das Urén gleiche procentische Zusammensetzung mit der Cyanwasserstoffsäure habe und dass das Urénsulfid eben so zusammengesetzt sei wie die Rhodanwasserstoffsäure, dass aber ein Blick auf die rationelle Formel sofort die Verschiedenheit darthue, z. B.: $C_2NH + S_2$ und $H + C_2NS_2$.

Bei der Untersuchung über das eben besprochene Ammoniumsulfocyanhydrat beobachtete Zeise, dass durch gleichzeitige Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure auf die Auflösung desselben ein weisser krystallinischer Körper entstehe. Er nannte denselben Hydranzothin. Durch eine spätere Untersuchung wurde die Zusammensetzung und das Verhalten dieses Körpers festgestellt und zugleich ein anderer Weg zur Bereitung desselben aufgefunden (a. a. O.). Man erhält ihn nämlich in krystallinischen glänzenden Flocken, wenn man zu einer Auflösung von 1 Thl. Ammoniumsulfocyanhydrat in 5 bis 6 Thln. Wasser sogleich und unter häufigem Umschütteln nach und nach Chlorwasser giesst. Vollkommene Reinheit zu erzielen ist schwierig; denn setzt man zu viel Chlorwasser hinzu oder vertheilt man das zugesetzte Chlorwasser nicht schnell durch die ganze Flüssigkeit, so scheidet sich zugleich Schwefel aus. Man vermeidet diese Verunreinigung am besten, wenn man nur etwa die Hälfte des Salzes durch das Chlorwasser zerlegt. Die über dem ausgeschiedenen Körper stehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Körper selbst auf ein Filter gebracht, ausgesüsst, bis das Ablaufende nicht mehr Eisenoxydsalze röthet, dann an der Luft oder besser im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

So erhalten ist der Körper farblos und geruchlos; längere Zeit aufbewahrt nimmt er einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff an. In einer Spiritusflamme erhitzt, verbrennt er mit Schwefelflamme unter Ausscheidung eines braunschwarzen Körpers, der erst bei stärkerer Hitze verschwindet. In einer Retorte mittelst eines Oelbades erhitzt tritt die Zersetzung bei 125° C. ein; es geht Schwefelkohlenstoff über unter Entwickelung von sehr wenig Schwefelwasserstoff. Die Entwickelung von Schwefelkohlenstoff hält an bis zu 180°, wo sich zugleich eine geringe Menge eines gelblichweissen Sublimats zeigt. Der Rückstand ist dann eine zusammengeschmolzene Masse, theils braungelb, theils hellgelb gefärbt. Giebt man dann stärkeres Feuer, so entwickelt sich eine grosse Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak (Schwefel-Ammonium) und es bildet sich im Halse der Retorte ein reichliches Sublimat aus wenig Schwefel und viel Ammoniumsulfocarbonat bestehend. Der Rückstand ist nunmehr grauschwarz und erträgt selbst Glühhitze, ohne vollständig zu verschwinden. Stickstoffgas entwickelt sich nicht.

Kaltes Wasser nimmt nur wenig von dem Körper auf, rührt man ihn in Wasser und tröpfelt man zu der Flüssigkeit Eisenchloridlösung, so findet keine Röthung statt, dieselbe tritt aber sehr bald beim Erwärmen ein. Bei der Destillation mit Wasser entweicht mit den Wasserdämpfen Schwefelkohlenstoff und ein wenig Schwefelwasserstoff; der Rückstand enthält Rhodanwasserstoffsäure und einen gelben Körper vom Ansehen des Schwefels.

Alkohol löst den Körper in der Kälte unverändert auf; erwärmt man die Lösung bis zum Sieden, so krystallisirt nachher in der Ruhe Schwefel aus und die Lösung enthält Rhodanwasserstoffsäure. Aether wirkt noch besser lösend als Alkohol; die ätherische Lösung giebt beim Verdampfen ziemlich grosse Schuppen des Körpers.

Schwefelsäure und Salzsäure wirken nicht bedeutend auf denselben; von Kalilauge wird er beim Erwärmen zu einer braungelben Flüssigkeit aufgenommen, die sich wie ein Gemenge von Schwefelkalium und Rhodankalium verhält. Beim Kochen der Flüssigkeit entwickelt sich etwas Ammoniak. Mit in Wasser vertheiltem Bleioxyd erwärmt, entsteht Schwefelblei und eine Flüssigkeit, die beim Abdampfen gelbe Krystalle von Rhodanblei giebt.

Die Resultate der Analyse führten zu der empirischen Formel: $C_2NH_2S_4$, aus der Zeise die rationellen Formeln: $C_2S_4 + H_2N$ oder $2\,HS + C_2NS_2$ ableitet. Nach der erstern wäre der Körper eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Amid, ein Amidür des Kohlensulfids, nach der zweiten, welcher Zeise in Rücksicht auf das chemische Verhalten desselben den Vorzug giebt, eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem Cyansulfid, ein zweifach Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan oder Schwefelcyanbisulfhydrat. Berzelius meint, dass eine hinreichend begründete Ansicht über die Constitution des Körpers noch nicht ausgesprochen werden könne und dass es daher zweck-

mässiger sein dürfte, demselben bis auf Weiteres den von Zeise gegebenen empirischen Namen Hydranzothin zu lassen.

Mellan.

Mellon (Liebig). — Formel: C_6N_4 oder $^{v}C_6{}^{v}N_8$. — Zeichen: M. — Aequivalent: 92 oder 1150. — In 100: Kohlenstoff 39,13, Stickstoff 60,87.

Das Mellan ist ein dem Cyan analoges, von Liebig entdecktes Radical, ein Salzbilder (Halogen). Liebig nannte es zuerst Melon, später Mellon (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 10, Seite 4; Pogg. Annalen, Bd. 34, S. 573; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 30, S. 149). Berzelius gab ihm den Namen Mellan, um die Endung des Wortes in Uebereinstimmung zu bringen mit der Endung des Wortes Cyan. Die Zweifel, welche Völkel gegen die Existenz des Mellans ausgesprochen hat (Pogg. Annalen, Bd. 58, S. 151; Bd. 61, S. 375) und die Einwendungen Gerhardt's gegen die von Liebig angegebene Zusammensetzung und die Natur desselben als Radical, dürften jetzt als völlig beseitigt zu betrachten sein (Liebig, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 337; Bd. 53, S. 330; Bd. 57, S. 93; Bd. 58, S. 227; Bd. 61, S. 262; Henneberg, ebendaselbst, Bd. 73, S. 228).

Wenn man das sogenannte Schwefelcyan, den gelben Körper, welcher durch Einwirkung von Chlor auf Rhodankaliumlösung entsteht (S. 843), in einer Retorte erhitzt, so entweichen, neben einer geringen Menge von Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure), Schwefelkohlenstoff und Schwefel und es bleibt eine graugelbe pulverige Substanz zurück, welche keinen Schwefel enthält und welche erst in sehr starker Glühhitze in ein Gemenge aus 3 Vol. Cyangas und 1 Vol. Stickstoffgas zerfällt. Diese Substanz ist, nach Liebig, unreines, oder, wie man sagt, rohes Mellan: C_6N_4 (Seite 844).

Für die Bereitung des rohen Mellans ist es, nach Henneberg, am besten, die Zersetzung des sorgfältig ausgewaschenen und vollkommen trockenen Schwefelcyans in einer offenen Porzellanschale beginnen zu lassen, dabei die Temperatur anfangs nicht höher zu steigern, als es zum Austreiben des Schwefels, welcher verbrennt, erforderlich ist, und den Process dann in einem Porzellantiegel, mit aufgelegtem Deckel zu beenden. Uebermässige Glühhitze ist auch hier zu vermeiden, damit nicht am Boden des Tiegels zusammengeballte Klumpen entstehen. Die Farbe des Products muss ein helles Gelb mit wenig Grau sein.

Es gelang Liebig nicht, das rohe Mellan von constanter Zusammensetzung zu erhalten, die Analysen zeigten Differenzen von 2 bis 3 Proc. im Kohlenstoffgehalte, es trat stets etwas Wasser auf und bisweilen fand sich Kali im Rückstande. Die veränderliche Beschaffenheit des so-

genannten Schwefelcyans scheint, nach Liebig, die Unmöglichkeit zu bedingen, das Mellan auf diesem Wege rein zu erhalten.

Geht man davon aus, dass in dem sogenannten Schwefelcyan jedenfalls die Elemente von Schwefelcyan (Rhodan): C_2NS_2, enthalten sind (Seite 845) und sieht man von den, nach Liebig unwesentlichen Einmengungen des rohen Mellans ab, so lässt sich die Entstehung desselben unter den angeführten Umständen leicht erklären. Wenn nämlich von 4 Aeq. Schwefelcyan ($4\,C_2NS_2$) die Elemente von 2 Aeq. Schwefelkohlenstoff ($2\,CS_2$) und 4 Aeq. Schwefel (4 S) austreten, so muss ein Körper zurückbleiben, der auf 4 Aeq. Stickstoff 6 Aeq. Kohlenstoff enthält, und dieser Körper ist Mellan:

$$C_8N_4S_8 \text{ zerfällt in } C_6N_4 \text{ und } 2\,CS_2 \text{ und } S_4.$$

Dieser Ausdruck für die Zusammensetzung ändert sich nicht durch den Wasserstoffgehalt des Schwefelcyans.

Wird über ein Gemenge aus 1 Thl. trocknem Rhodankalium (Schwefelcyankalium) und 2 Thln. trocknem Kochsalz — das letztere dient nur dazu, die Masse lockerer zu halten —, welches sich in einer Retorte befindet, trockenes Chlorgas bei einer Temperatur, welche zum Schmelzen des Salzes nicht hinreicht, geleitet, so entweicht anfangs Chlorschwefel, später sublimirt Serullas' festes Chlorcyan und es bleibt ein Rückstand, aus welchem Wasser, Kochsalz und Chlorkalium aufnimmt mit Hinterlassung einer voluminösen hellgelben, blätterigen leichten, nach dem Glühen chlorfreien und schwefelfreien Substanz, die ebenfalls rohes Mellan ist. Das Chlor macht bei diesem Processe aus dem Rhodankalium zuerst Rhodan, Schwefelcyan frei und dies geht dann in Mellan über.

Werden Melam, Ammelin und Ammelid, Körper von denen später die Rede sein wird, vorsichtig erhitzt, so hinterlassen dieselben ebenfalls einen Rückstand von rohem Mellan, nämlich:

Melamin	$C_6N_6H_6$	giebt	C_6N_4	und	$2\,H_3N$			
Ammelin	$C_6N_5H_5O_2$	„	C_6N_4	„	H_3N	und	$2\,HO$	
Ammelid	$C_{12}N_9H_9O_6$	„	$2\,C_6N_4$	„	H_3N	„	$6\,HO$.	

Auch Chlorcyanamid (Seite 830) hinterlässt beim Erhitzen, indem Salmiak sublimirt, rohes Mellan:

Chlorcyanamid.		Mellan.		Salmiak.
$C_6N_5H_4Cl$	giebt	C_6N_4	und	H_4NCl.

Nach Laurent und Gerhardt tritt hierbei zugleich freie Chlorwasserstoffsäure auf, so dass nach denselben das Mellan noch die Elemente von Ammoniak enthalten muss (siehe unten).

Das reinste Mellan, welches Liebig erhalten konnte, war der Rückstand von der Destillation des Mellanquecksilbers zu dem Zeitpunkte, wo von dem sich entwickelnden Gemenge aus Stickstoffgas und Cyangas $^3/_4$ des Volumens von Kalilauge absorbirt wurde.

Auf diese Weise dargestellt ist das Mellan ein hellgelbes, leichtes,

stark abfärbendes Pulver, welches vom Wasser, Alkohol und den indifferenten Flüssigkeiten nicht aufgenommen wird. Schwefelsäure löst dasselbe beim Erwärmen völlig auf, Wasser scheidet es aus dieser Auflösung wieder ab. Salpetersäure ändert es in Cyanylsäure um (Seite 823). Von Kalilauge wird es unter Entwickelung von Ammoniak aufgelöst, indem cyamelursaures Kali entsteht (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 10, S. 46, siehe unten Cyamelursäure). Beim Schmelzen des Mellans mit Kalihydrat erhält man Ammoniak und cyansaures Kali, was für die angegebene Zusammensetzung des Mellans spricht:

$$C_6N_4 \text{ und } 3(KaO, HO) \text{ geben } H_3N \text{ und } 3(KaO, C_2NO).$$

Das Verhalten des Mellans beim Erhitzen ist schon oben erwähnt worden; es zerfällt, nach Liebig, bei Glühhitze in ein Gemenge aus 8 Vol. Cyangas und 1 Vol. Stickstoffgas. Mit Kupferoxyd verbrannt, liefert es ein Gemenge aus 3 Vol. Kohlensäuregas und 2 Vol. Stickstoffgas, was ebenfalls beweist, dass in demselben die Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse von 3 : 2 stehen (siehe unten).

Mit Kalium verbindet sich das Mellan unter Feuererscheinung zu einer leicht schmelzbaren, durchsichtigen Masse (Mellankalium, Liebig), welche vom Wasser leicht aufgenommen wird. Die Auflösung schmeckt bittermandelartig und enthält keine Spur einer Cyanverbindung oder oxalsauren Kalis.

Aus Jodkalium treibt das Mellan das Jod vollständig aus; ein Gemenge von trocknem Jodkalium und Mellan schmilzt unter heftiger Entwickelung von Jod zu Mellankalium. Ebenso werden Brom und Rhodan vom Mellan deplacirt. Hierauf gründet sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, das Verfahren der Darstellung von Mellankalium.

Leitet man Chlorgas in eine Auflösung von Mellankalium, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der durch Waschen nicht chlorfrei erhalten werden kann; er löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe unter Gasentwickelung (Liebig).

Nach Laurent, Gerhardt und Völkel ist der von Liebig für das Mellan: C_6N_4 genommene Körper ein wasserstoffhaltiger Körper. Völkel hält ihn für identisch mit dem von ihm Glaucen genannten Körper: C_4N_3H (Pogg. Annalen, Bd. 61, S. 372 und 375). Laurent und Gerhardt geben ihm die Formel: $C_{12}N_9H_3$, welche $H(C_{12}N_9H_2)$ geschrieben werden kann, da in derselben 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall vertretbar ist (Pharmaceutisches Centralblatt, 1851, S. 27). Sie basiren diese Ansicht auf die Analyse des Mellans, welche ihnen 1,8 Procent Wasserstoff ergab, ferner auf das Freiwerden von Chlorwasserstoffsäure bei seiner Entstehung aus Chlorcyanamid und auf das Auftreten von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak bei der Zersetzung in höherer Temperatur (siehe unten S. 863.)

Mellanmetalle (Mellanüre). Das Mellankalium bildet den

Ausgangspunkt für die Darstellung aller Mellanverbindungen. Die Gewinnung desselben wird daher zunächst zu besprechen sein, zumal da einige der Gewinnungsmethoden auch für die Entstehung des Mellans im Allgemeinen von grossem Interesse sind.

Es ist oben erwähnt worden, dass das Mellan das Rhodan deplaciren könne (Seite 856). Trägt man daher in Rhodankalium, welches in einer Porzellanschale in glühendem Flusse sich befindet, rohes Mellan ein, so zeigt sich ein lebhaftes Aufbrausen, von entweichendem Schwefelkohlenstoff und Schwefel herrührend, und man erhält, wenn das eingetragene Mellan etwa $^1/_5$ vom Rhodankalium beträgt, eine braune glasige Masse, die in heissem Wasser gelöst, nach dem Erkalten und Verdampfen, Krystalle von wasserhaltigem Mellankalium giebt. Das durch das Mellan in Freiheit gesetzte Rhodan zerfällt bei diesem Processe in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellan ($4\,C_2NS_2$ geben: $2\,CS_2$ und $4\,S$ und C_6N_4).

Zur Darstellung des Mellankaliums auf diesem Wege wird nach Liebig und Henneberg am besten auf folgende Weise operirt (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 61, S. 261, Bd. 73, S. 231). Man bringt in eine kleine tubulirte Retorte, über der Spirituslampe, 15 bis 20 Grammen reinstes Rhodankalium zum Schmelzen und trägt, nachdem alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, in das feuerflüssige Salz nach und nach ohngefähr den dritten Theil rohes Mellan (den frisch geglühten Rückstand von der Calcination des sogenannten Schwefelcyans Seite 853). Unter starker Gasentwickelung verflüchtigt sich Schwefel; es treten ammoniakalische Producte und Schwefelkohlenstoff auf und die Masse wird dickflüssig. Nachdem die stürmische Entwickelung der Dämpfe und Gase aufgehört hat, steigert man die Temperatur und erhält die Masse so lange in schwach glühendem Flusse, als sich noch entzündbares, beim Brennen nach schwefliger Säure riechendes Gas entwickelt und bis die Entwickelung von Cyangas beginnt. Die Entwickelung dieses Gases giebt ein Maass für die Temperatur ab, indem sein Erscheinen eine Zersetzung des Mellans durch Ueberschreiten des Temperaturmaximums andeutet. Ist die Operation wohl gelungen, so bilden sich während des Erkaltens der geschmolzenen Masse eine Menge Krystallgruppen von sternförmig vereinigten Nadeln. Zeigen sich diese Krystalle nicht, so war die Temperatur nicht hoch genug oder die Menge des eingetragenen Mellans war zu gering. Nach dem Erkalten übergiesst man die Masse mit siedendem Wasser, filtrirt und lässt erkalten, wobei die Lösung nach und nach zu einem Brei von blendend weissem wasserhaltigem Mellankalium in feinen verfilzten Nadeln erstarrt. Nach der Entfernung des Rhodankaliums durch Auswaschen mit Alkohol und nach dem Umkrystallisiren ist das Salz rein. Anstatt des Mellans kann auch Melam zur Bereitung des Mellankaliums auf beschriebene Weise angewandt werden.

Weniger sicher scheint der folgende, von Liebig gezeigte Weg zum Mellankalium zu führen. Man bereitet sich Kupferrhodanür (Halb-

Schwefelcyankupfer: $Cu_2 (C_2 NS_2)$, indem man eine Auflösung von Rhodankalium mit einer Auflösung aus 3 Thln. Eisenvitriol und 2 Thln. Kupfervitriol fällt, wäscht den Niederschlag anfangs mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch er blendend weiss wird, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet ihn dann auf Ziegelsteinen und erhitzt ihn dann in einer Porzellanschale über freiem Feuer, bis er anfängt sich bräunlich zu färben, um ihn völlig wasserfrei zu erhalten. Man bringt hierauf 3 Thle. trockenes Rhodankalium in einem eisernen mit Deckel verschliessbaren Gefässe zum Fluss und trägt nun, indem man das Feuer fortwährend verstärkt, 2 Thle. des getrockneten Kupferrhodanürs in kleinen Portionen unter Umrühren ein, wobei ein lebhaftes Aufbrausen von entweichendem Schwefelkohlenstoffdampf stattfindet, der sich von selbst entzündet. Wenn alles eingetragen ist, verstärkt man das Feuer bis zum Rothglühen des Bodens des eisernen Gefässes und unterhält diese Temperatur, bis die Entwickelung des Schwefelkohlenstoffs nicht mehr wahrgenommen wird. In diesem Zeitpunkte setzt man nun für je 16 Unzen Rhodankalium $1^1/_2$ bis 2 Unzen fein zerriebenes frisch geglühtes kohlensaures Kali hinzu; die dicke breiartige Masse wird dadurch weich und dünnflüssiger, man bemerkt lebhaftes Aufbrausen und Entwickelung von Kohlensäure. Sobald die Masse ruhig fliesst, ist die Operation als beendet anzusehen. Man lässt erkalten, giesst eine hinlängliche Menge Wasser in das Gefäss, erhitzt zum Sieden und filtrirt die kochende Lösung von dem Rückstande ab. Nach dem Concentriren und Abkühlen erhält man eine reichliche Krystallisation von Mellankalium.

Das Verhalten des Kupferrhodanürs, wenn es für sich erhitzt wird, giebt Aufschluss über die Entstehung des Mellankaliums unter den angeführten Umständen. Erhitzt man nämlich das Rhodanür in einer Retorte, so geht Schwefelkohlenstoff weg und es bleibt ein Gemenge von Schwefelkupfer (Cu_2S) und Mellan, aus dem in höherer Temperatur unter Entweichen von Schwefel Mellankupfer entsteht. Trägt man nun das Rhodanür in schmelzendes Rhodankalium, so erfolgt die Zersetzung gerade so als wenn man dasselbe für sich erhitzt; das durch Umsetzung seiner Bestandtheile gebildete Mellan verhält sich gegen das Rhodankalium, wie wenn es direct eingetragen worden wäre; es entsteht Mellankalium und das deplacirte Rhodan giebt durch die eben besprochene Umsetzung eine neue Menge Mellan. Zum Gelingen des Processes hält Liebig die Verarbeitung beträchtlicher Mengen der Materialien erforderlich.

Auf gleiche Weise wie das Kupferrhodanür zerfällt auch, nach Liebig, das Eisenrhodanür in Schwefelkohlenstoff, Schwefeleisen und Mellan oder in Mellaneisen und ein Gemenge von Eisensulfuret und Eisenbisulfuret: 4 (FeC_2NS_2) geben 2 CS_2 und 4 FeS und C_6N_4 oder FeC_6N_4 und 2 FeS und FeS_2. Daraus erklärt sich, dass man, bei der Bereitung des Rhodankaliums durch Schmelzen von Blutlaugensalz mit Schwefel, Mellankalium als Nebenproduct erhalten kann, wie zuerst

L. Gmelin beobachtet hat. Es findet sich in geringer Menge in dem alkoholischen Auszuge neben Rhodankalium, zum grössten Theile aber, wegen der Schwerlöslichkeit im Weingeist, in dem Rückstande und kann daraus durch Wasser ausgezogen werden.

Will man auf diese Weise absichtlich Mellankalium darstellen, so steigert man nach der Entstehung des Rhodankaliums die Temperatur, so dass das Rhodan des Rhodankaliums durch das Mellan des Eisenmellanürs deplacirt wird. Man schmilzt 1 Thl. geröstetes, das ist vollkommen entwässertes Blutlaugensalz mit $^1/_2$ Thl. Schwefel in gelinder Hitze bis zur Bildung von Rhodankalium, das heisst bis eine Probe der Schmelze in Eisenoxydsalzlösungen nicht mehr einen Niederschlag von Berlinerblau hervorbringt, dann erhöht man die Temperatur und glüht, bis die Entwickelung von Schwefelkohlenstoff aufhört und die röthliche Cyanflamme aus den kleinen kraterförmigen Oeffnungen der verdickten Masse erscheint. Die erkaltete Masse wird dann mit Wasser ausgekocht und die Lösung durch Verdampfen concentrirt, wonach sie gewöhnlich beim Erkalten zu einem dicken Brei von fein verfilzten Nadeln von Mellankalium erstarrt, die man mit Alkohol zu waschen hat, um sie von Rhodankalium zu befreien. Liebig empfiehlt einen Zusatz von kohlensaurem Kali zu der Schmelze, welche die Masse verflüssige; Henneberg räth an, anstatt dieses Salzes lieber Rhodankalium zu nehmen, um denselben Zweck zu erreichen (a. a. O. S. 233) und meint, dass diese Methode der Darstellung des Mellankaliums mit der Zeit eben so sicher werden würde, als die des Rhodankaliums.

Dem auf die eine oder andere der beschriebenen Methoden erhaltenen Mellankalium ist meistens eine kleine Menge einer eigenthümlichen schwefelhaltigen Kaliumverbindung beigemengt, welche ihm eine gelbliche Farbe und seiner Auflösung die Eigenschaft ertheilt, durch Essigsäure gefällt zu werden, während das vollkommen reine Salz davon keine Fällung erleidet. Zur Trennung derselben löst man das unreine Salz in warmem, nicht siedendem Wasser, setzt so lange Essigsäure hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, trennt diesen durch ein Filter, giebt zu der Flüssigkeit kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, und lässt krystallisiren. Sollte das Salz nach der zweiten Krystallisation, welche meistens etwas langsamer stattfindet, noch gefärbt sein, so löst man es von Neuem in Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, erhitzt die Lösung mit Blutkohle zum Sieden und filtrirt, wo dann blendend weisse Krystalle anschiessen (Vergleiche Henneberg, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 73, S. 232).

Das Mellankalium krystallisirt in seidenartigen glänzenden Nadeln, besonders schön aus einem siedend heissen Gemische von gleichen Theilen Weingeist und Wasser. In Alkohol ist es unlöslich und wird dadurch aus der wässerigen Lösung gefällt. Es schmeckt sehr bitter. Nach Liebig enthält es 5 Aeq. Wasser (25,4 Proc.), ist also KaM + 5 aq. An der Luft verwittert es; bei 120° C. verliert es $^4/_5$ des Wassers, also

4 Aeq., bei 150° wird es unter Aufbrausen wasserfrei. Geschmolzen ist es dickflüssig, gelblich, beim Erkalten erstarrt es zu einer undurchsichtigen Masse, die sich stark zusammenzieht und Höhlungen bildet, welche mit Krystallnadeln angefüllt sind. In verschlossenen Gefässen über den Schmelzpunkt erhitzt entwickelt es Cyangas und Stickstoffgas und es bleibt Cyankalium; an der Luft geschmolzen erfolgt Oxydation, es entsteht cyansaures Kali und ein anderes lösliches Kalisalz. Die Formel des wasserfreien Mellankaliums scheint unzweifelhaft: $Ka C_6 N_4$, demohngeachtet schreiben Laurent und Gerhardt dieselbe: $C_{12} N_9 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Ka \end{matrix}\right\}$, das ist $Ka (C_{12} N_9 H_2)$.

Durch wechselseitige Zersetzung auflöslicher Baryt-, Strontian-, Kalk-, Kupfer-, Silber-, Blei-Salze mit Mellankalium werden die schwerlöslichen Mellanüre von Barium, Strontium, Blei u. s. w. erhalten. Durch Behandeln dieser mit kohlensaurem Ammoniak resultirt das Ammoniummellanür. Die meisten Salze sind wasserhaltig und halten 1 Aeq. Wasser fester zurück als die übrigen.

Das Mellanbarium enthält 6 Aeq. Wasser, von denen 5 Aeq. bei 180° C. weggehen; das Mellancalcium enthält 4 Aeq. Wasser und entlässt davon bei 120° C. 3 Aeq.; das Kupfermellanid, welches als papagaigrüner Niederschlag auftritt, enthält 5 Aeq. Wasser und verliert bei 120° C. 4 Aeq. Auch das Bleisalz hält bei 130° C. noch 1 Aeq. Wasser zurück, wie schon Gmelin gefunden. Das Silbersalz, ein weisser gelatinöser Niederschlag, wird bei 120° C. wasserfrei und liefert dann bei der Zersetzung 53 Procent Silber; die Formel: $Ag C_6 N_4$ erfordert 53,5 Proc.

Weder die dem Oxydul noch die dem Oxyd entsprechende Mellanverbindung des Quecksilbers lässt sich rein erhalten. Fällt man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Mellankalium, so erhält man einen dicken schweren Niederschlag, welcher, wenn er für sich geglüht wird, Blausäure, wenn er mit Kupferoxyd geglüht wird, Wasser giebt, daher wahrscheinlich Mellanwasserstoffsäure, durch die freie Säure der Quecksilberlösung niedergeschlagen, enthält. Beim Trocknen wird der Niederschlag grau und giebt dann beim Erhitzen Quecksilber, indem das Mellanür in Mellanid übergeht. Mischt man eine Auflösung von Sublimat mit Mellankalium in der Kälte, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag, der bei der gelindesten Erwärmung als feines weisses Pulver zu Boden sinkt, ohne dass sich die Flüssigkeit klärt, und welches nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen Mellankalium, zuletzt Cyankalium hinterlässt. Werden beide Auflösungen kochend gemischt, so bleibt die Flüssigkeit einige Augenblicke ganz klar; beim Erkalten trübt sie sich und man erhält einen kalifreien Niederschlag, dessen Quecksilbergehalt beim Waschen abnimmt. Dieser Niederschlag ist es, welcher zur Darstellung des Mellans dienen kann (Liebig; Seite 854).

Durch die Existenz des wasserfreien Mellansilbers und Mellankaliums ist die Existenz der nach der Formel: RC_6N_4 zusammengesetzten Mellanüre erwiesen. Laurent und Gerhardt nahmen früher in denselben Wasserstoff und Sauerstoff an (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 58, S. 242), scheinen aber neuerlichst von dem Sauerstoffgehalte abgekommen zu sein (Pharmac. Centralblatt 1851, S. 27, siehe oben).

Mellanwasserstoffsäure. Formel: HM oder HC_6N_4. Die Mellanwasserstoffsäure ist von L. Gmelin entdeckt worden. Suspendirt man sorgfältig ausgewaschenes Bleimellanür oder Kupfermellanid in heissem Wasser, leitet man durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff und dampft man die entstandene Lösung, nachdem sie vom Schwefelmetall abfiltrirt worden, ab, so bleibt die Mellanwasserstoffsäure in weissen undurchsichtigen Häuten zurück (Gmelin). — Vermischt man eine siedende Lösung von Mellankalium oder Mellanammonium mit Salpetersäure oder Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit einige Augenblicke klar, allein nach kurzer Zeit trübt sie sich und verdickt sich bei einiger Concentration zu einem blendend weissen Brei, durch Ausscheidung eines Körpers, welcher von Liebig früher für Mellanwasserstoffsäure gehalten wurde (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 50, S. 358), jetzt für ein saures Kalisalz genommen wird (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 57, S. 111), aus dem sich durch Digestion mit Säure das Kali nicht fortschaffen lässt, ohne dass die Mellanwasserstoffsäure eine Zersetzung erleidet. Getrocknet stellt der ausgeschiedene Körper ein weisses, wie Kreite abfärbendes Pulver dar, das von kaltem Wasser wenig, von siedendem mehr aufgelöst wird, unlöslich ist in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt nach Liebig, stark sauer, während die von Gmelin erhaltene Mellanwasserstoffsäure geschmacklos sein soll. Beim Erhitzen giebt der Körper Stickstoffgas, Cyanwasserstoffsäure (und Wasser?), später wird er gelb und liefert Cyangas. Es bleibt Cyankalium oder cyansaures Kali zurück. Trägt man den Körper in eine Auflösung von essigsaurem Kali, so löst er sich in der Wärme eben so leicht wie in Kalilauge und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen aus Mellankalium. Mit Jodkalium trocken gemischt treibt er beim Erhitzen Jodwasserstoffsäure aus (Liebig). Laurent und Gerhardt hielten früher die Mellanwasserstoffsäure für sauerstoffhaltig, werden jetzt aber den Sauerstoffgehalt wie den der Mellanüre aufgegeben haben (siehe oben).

Cyamelursäure. — Formel bei 120° C. getrocknet: 3 HO, $C_{12}N_7HO_3$. — Von Henneberg entdeckt (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73, S. 235). Wenn man Mellankalium in einer Silberschale mit etwa 10 Thln. Kalilauge von 1,2 specifischem Gewicht und 20 Thln. Wasser anhaltend kocht — wobei man, um das Spritzen und zu rasche Verdampfen zu verhüten, die Schale zweckmässig mit einem umgestülpten

Glastrichter bedeckt — und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, bis an der Oberfläche der concentrirten Flüssigkeit dünne Nadeln entstehen, so erstarrt dieselbe, nach dem Erkalten, zu einem Brei dieser Krystallnadeln. Man sammelt die Krystalle auf einem mit Asbest verstopften Trichter, wäscht sie einigemal mit Kalilauge, zuletzt mit Weingeist aus, löst sie in kochendem Wasser, setzt der filtrirten Flüssigkeit wenig Weingeist zu, trennt, wenn dadurch ein flockiger Niederschlag entstehen sollte, diesen durch Filtriren in einem erwärmten Trichter und lässt die filtrirte Lösung erkalten, wobei schöne, farblose, glasglänzende, oft $^1/_4$ Zoll lange prismatische Nadeln anschiessen, welche das Kalisalz der dreibasischen Cyamelursäure sind, entsprechend der Formel: $3\,KaO, C_{12}N_7HO_8 + 6\,aq.$

Das Salz reagirt stark alkalisch, schmeckt anfangs laugenartig, dann bitter und kratzt im Schlunde. Es löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 18° C. und 1 bis 2 Thln. kochendem Wasser, nicht in Weingeist. Es verliert das Krystallwasser schon bei 100° C. vollständig, schmilzt in schwacher Glühhitze unter Gasentwickelung, wobei anfangs immer auf kurze Zeit ammoniakalische Dämpfe bemerkt werden, während später saure Dämpfe mit Cyangeruch auftreten. Wegen der Entwickelung von Ammoniak ist Wasserstoff in die Formel für die Säure aufgenommen worden, während sich aus den Ergebnissen der Analyse auch die wasserstofffreie Formel: $3\,KaO, C_{12}N_7O_8$ ableiten lässt.

Die Lösung des Kalisalzes bringt in den Lösungen der Magnesia- und Baryt-Salze weisse krystallinische Niederschläge hervor; in den Lösungen von Kupferoxydsalzen einen bläulich weissen, körnig krystallinischen Niederschlag, in den Lösungen der Silbersalze einen weissen käsigen Niederschlag. Das Silbersalz entspricht der Formel: $3\,AgO, C_{12}N_7HO_8 + 2\,aq.$

Giebt man zu einer mässig concentrirten, am besten etwas erwärmten Lösung des vorhin erwähnten Kalisalzes Essigsäure, so scheiden sich dünne Blättchen aus, welche im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben glänzen. Sie sind ein saures Kalisalz, welches neben Schwefelsäure getrocknet der Formel: $\left.\begin{matrix}KaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}, C_{12}N_7HO_8 + 4\,aq.$ entspricht, bei 120°C. das Krystallwasser verliert, in höherer Temperatur Zersetzung erleidet und einen geschmolzenen Rückstand hinterlässt, der Mellankalium ist.

Aus sämmtlichen Salzen der Cyamelursäure scheiden stärkere Mineralsäuren die Cyamelursäure in Gestalt eines weissen Pulvers ab. Die Säure löst sich in etwa 420 Thln. Wasser von 17° C., leichter in heissem Wasser. Erhitzt man die aus dem Kalisalze durch Salzsäure gefällte Säure mit einer hinreichenden Menge Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, so erhält man beim Erkalten der Lösung die Säure in weissen Krystallkrusten. Die trockene Säure färbt stark ab. Sie röthet Lackmus ziemlich stark und treibt beim Erwärmen die Kohlensäure aus den Salzen; man kann leicht mittelst der Säure und kohlen-

saurem Natron oder Ammoniak das Natronsalz und Ammoniaksalz darstellen.

Die über Schwefelsäure getrocknete Säure ist 3 HO, $C_{12}N_7HO_3 + 5$ aq., bei 120° C. getrocknet ist sie 3 HO, $C_{12}N_7HO_3$.

Mässiger Glühhitze ausgesetzt, färbt sich die Säure gelb; dabei werden Dämpfe von starkem Geruche nach Cyansäure ausgestossen und die Glasröhre, in welcher man die Operationen vornimmt, mit einem weissen, in Wasser schwer löslichem Sublimate bedeckt. Der Rückstand scheint dann Mellan zu sein.

Ueber die Entstehung des cyamelursauren Kali's durch Kochen von Mellankalium mit Kalilauge, sowie über die Constitution der Cyamelursäure sind von Henneberg a. a. O. ausführliche Betrachtungen angestellt worden, auf welche ich verweise. Nur so viel mag gesagt sein, dass bei der Einwirkung des Kali's auf das Mellankalium Ammoniak entweicht und zugleich Ammelid gebildet wird. Möglicherweise entsteht zugleich auch Ameisensäure (a. a. O. S. 249).

In Rücksicht darauf, dass in Henneberg's Formel für die Cyamelursäure 7 Aeq., also eine unpaare Zahl von Aequivalenten Stickstoff vorkommen, was nicht statthaft, hat Gerhardt die Formel: $C_{12}N_8H_4O_4$ für dieselbe aufgestellt, in welcher 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Metall vertretbar sind. Das neutrale Kalisalz ist dann $C_{12}N_8HKa_3O_4$, das saure Kalisalz: $C_{12}N_8H_3KaO_4$, das Silbersalz: $C_{12}N_8HAg_3O_4$. Als das Hydrat einer Sauerstoffsäure betrachtet würde die Cyamelursäure hiernach die Formel: 3 HO, $C_{12}N_8HO$ erhalten, welche sich von Henneberg's Formel durch ein Plus von 1 Aeq. Stickstoff und ein Minus von 2 Aeq. Sauerstoff unterschiede. Das Mellan (Mellon) ist nach Gerhardt das Imid der Cyamelursäure und gehört nach ihm zu der zahlreichen Classe von Verbindungen, die sich allgemein ausdrücken lassen als Kohlensäure + Ammoniak — Wasser (Cyansäure, Cyanursäure, Harnstoff, Mellon, Melamin, Ammelid, Ammelin, Alophansäure, Cyamelursäure). (Siehe Pharm. Centralbsatt 1851. S. 26, wo die Formeln in Laurent's und Gerhardts Schreibweise gegeben sind; a. a. O. S. 4.).

Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid.

Melam. Formel: $C_{12}N_{11}H_9$. Von Liebig entdecktes Zersetzungsproduct des Rhodanammoniums (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 10, S. 10; Pogg. Annalen, Bd. 34, S. 579; Knapp, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 21, S. 242). Wenn man Rhodanammonium — welches auf den, Seite 834, gezeigtem Wege sehr bequem erhalten werden kann — in einer Retorte erhitzt, so schmilzt es bei 145° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und fängt dann bei 160° C. an sich zu zersetzen; es wird gelb, dann braun, und es scheidet sich ein gelbgrauer

Körper aus, der unter dem Mikroskope durchsichtig und krystallinisch ist, zuletzt wird das Ganze fest. Die flüchtigen Producte, welche bei dieser Zersetzung auftreten, sind Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak; der schwefelfreie Rückstand kann eine sehr wechselnde Zusammensetzung zeigen, ist aber unter allen Umständen überführbar in Cyanursäure und Ammoniak (Seite 821). Unter Anwendung einer mässig hohen Temperatur gewonnen, findet sich in diesem Rückstande, als Hauptbestandtheil, ein Körper, welcher die Elemente von 2 Aeq. Mellan und 3 Aeq. Ammoniak enthält. Dieser Körper: $C_{12}N_{11}H_9$ ist Liebig's Melam.

Die Entstehung des Melams erklärt sich leicht, wenn man beachtet, dass das Rhodanammonium die Elemente von Schwefelkohlensoff, Ammoniak, Mellan und Schwefelwasserstoff enthält:

4 (H_4N, C_2NS_2) können geben 2 CS_2 und 4 H_3N und C_6N_4 und 4 HS.

Der dritte Theil des Kohlenstoffs des Salzes trennt sich davon als Schwefelkohlenstoff, es entweicht der übrige Schwefel als Schwefelwasserstoff, beiden folgt eine gewisse Menge Ammoniak, und es bleibt ein Rückstand, welcher bei niederer Temperatur Melam (Mellan plus Ammoniak), bei hoher Temperatur aber Mellan ist (Seite 855). Das erhaltene unreine Melam ertheilt dem Wasser, mit dem es behandelt wird, die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben, eine verdünnte Kalilauge verwandelt sich in Berührung damit in Rhodankaliumlösung, dann ist es frei von Schwefel.

Unterwirft man, anstatt des reinen Rhodanammoniums, ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten Rhodankalium und Salmiak, — worin man Rhodanammonium und Chlorkalium annehmen kann —, der Destillation, so treten ebenfalls Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff (zum Theil zu Ammoniumsulfocarbonat und Schwefelammonium sich verbindend) als flüchtige Zersetzungsproducte auf und es bleibt ein weisser ins Gelblichgraue sich ziehender Rückstand, der sich im Wasser leicht zu einem feinen Schlamme vertheilt, sich aber schwierig vollkommen aussüssen lässt. Dieser Rückstand ist eine Verbindung von Melam mit Salzsäure, er giebt, wenn man ihn trocken mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, unter starkem Aufblähen Salzsäuregas. Durch kochendes kohlensaures Kali lässt sich die Salzsäure entfernen, ohne dass dabei Entwickelung von Ammoniak stattfindet, als Beweis, dass die Salzsäure nicht als Salmiak darin enthalten ist. Das Melam verhält sich hiernach wie eine Basis, welche in hoher Temperatur den Salmiak zerlegt.

Das Melam ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich. Es löst sich in siedender Kalilauge; ein Theil wird dabei zersetzt (siehe Melamin und Ammelin), ein anderer Theil setzt sich beim raschen Erkalten der Lösung als schweres körniges Pulver ab. Sowohl das auf diese Weise ausgeschiedene Melam, als auch das, was durch Erhitzen eines Gemenges aus Rhodankalium und Salmiak und Behandeln des Rückstan-

des mit kohlensaurem Kali gewonnen wurde, entsprach bei der Analyse der oben angegebenen Formel: $C_{12}N_{11}H_9$.

Mit Kalihydrat schmilzt das Melam unter Ammoniakentwickelung zu cyansaurem Kali, mit Kalium zu Mellankalium zusammen. Beim starken Erhitzen für sich hinterlässt es Mellan, indem Ammoniak entweicht, wie schon oben (Seite 854) angeführt worden. Durch verdünnte Säuren wird es auf ähnliche Weise wie durch Alkalisalze verändert; kocht man seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure, nachdem man dieselbe mit Wasser verdünnt hat, anhaltend, so verwandelt es sich vollständig in Cyanursäure und Ammoniak (Seite 821).

Auf ganz ähnliche Weise wie die Xanthanwasserstoffsäure (Ueberschwefelblausäure, Seite 841) hat Völkel auch das Rhodanammonium einer Zersetzung bei verschiedenen constant gehaltenen Temperaturen unterworfen und wie dort, so auch hier, eine ganze Reihe neuer Producte, meistens Sulfide, erhalten. Bei Temperaturen unter 300° C. resultirten Alphénsulfid, Phalénsulfid und Phelénsulfid; bei 300° bis 310° C. Argensulfid und das schwefelfreie, schon Seite 841 angeführte Polién (Poggendorff's Annalen Bd. 61. S. 353 u. f.). Liebig hat eine Kritik dieser Arbeit in der neueren Untersuchung über die Zersetzung des Rhodanammoniums, welche dem oben Mitgetheilten zu Grunde liegt, geliefert (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 53. S. 330) und unter Anderen gezeigt, dass die Formeln aller dieser neuen Sulfide Völkel's sich in Mellan, Ammoniak und Schwefel zerfällen lassen. (Siehe auch Handwörterbuch der Chemie, 1. Supplementband, S. 162. Ferner Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 58, S. 248, Liebig gegen Laurent und Gerhardt.)

Melamin. — Formel: $C_6N_6H_6$. — Von Liebig entdecktes Zersetzungsproduct des Melams durch Alkalien und verdünnte Säuren (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 10, S. 18, Bd. 26, S. 187). Zur Darstellung wird rohes Melam mit einer Auflösung von 1 Thl. Kalihydrat in 20 Thln. Wasser so lange gekocht, bis Alles aufgelöst und die trübe Flüssigkeit klar geworden ist; dann dampft man in gelinder Wärme ab, bis sich glänzende Krystallblättchen von Melamin zeigen, worauf man sie erkalten lässt. Durch Umkrystallisiren wird das erhaltene Product gereinigt.

Das Melamin bildet ziemlich grosse, farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, luftbeständige Octaëder mit rhombischer Basis, welche wasserfrei sind. Es schmilzt in der Wärme, sublimirt zum grössten Theil unverändert, ein kleiner Theil zersetzt sich in Mellan und Ammoniak. Von kaltem Wasser wird es wenig, von kochendem ziemlich reichlich aufgelöst; es ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Auflösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben und schmeckt bitterlich. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es in der Wärme in Ammoniak und Ammelin oder Ammelid (siehe diese). Mit Kalihydrat

geschmolzen, treten die Elemente von 3 Aeq. Wasser zu seinen Bestandtheilen, es entweichen 3 Aeq. Ammoniak und es bleiben 3 Aeq. cyansaures Kali.

Mit verdünnten Säuren verbindet sich das Melamin zu krystallisirbaren Salzen, welche, mit Ausnahme der Doppelsalze, sauer reagiren. Das salpetersaure, phosphorsaure und oxalsaure Melamin sind schwerer löslich, als das Melamin selbst, das essigsaure und ameisensaure Melamin sind leicht löslich. Aus dem Magnesiasalze wird in der Wärme Magnesia abgeschieden, indem ein Doppelsalz entsteht; dasselbe geschieht mit allen Salzen, deren Base ein schweres Metalloxyd ist. Alle Salze, welche das Melamin mit Sauerstoffsäure bildet, enthalten, wie die correspondirenden Ammoniaksalze, 1 Aeq. Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können; in den basischen Doppelsalzen ist das Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent Metalloxyd ersetzt. Mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren geht das Melamin direct Verbindungen ein; die Salzsäure-Verbindung ist z. B. $C_6N_6H_6 + HCl$; Liebig. Identisch mit dem Melamin ist wahrscheinlich das Polein Völkel's (Handwörterbuch der Chemie, 1. Supplementband, S. 164).

Ammelin. - Formel: $C_6N_5H_5O_2$. — Von Liebig entdecktes Zersetzungsproduct des Melams und Melamins durch Säuren und Alkalien (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 10, S. 24, Pogg. Annal. Bd. 34, S. 592. Knapp, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 21, S. 243 und 253. Völkel, Pogg. Annal. Bd. 62, S. 90). Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich bei der Zersetzung des Melams durch Kalilauge das Melamin abgesetzt hat (siehe vorher), enthält das Ammelin in Kali gelöst. Neutralisirt man diese Lösung mit Essigsäure, so wird das Ammelin vollständig gefällt. Der erhaltene gelatinöse weisse Niederschlag wird nach dem Auswaschen feucht in verdünnte Salpetersäure getragen, so lange er sich noch darin löst; durch Verdampfen dieser Lösung erhält man Krystalle von reinem salpetersaurem Ammelin, welche in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden, um das reine Ammelin zu erhalten.

Löst man Melam in kochender verdünnter Salzsäure auf, so schiessen beim Abdampfen dieser Flüssigkeit Krystalle von salzsaurem Ammelin und Melamin an, aus deren siedenden Lösungen Ammoniak reines Ammelin fällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen salzsaures Melamin.

Das Ammelin tritt als blendend weisser Niederschlag auf, der aus sehr feinen, seidenglänzenden Nadeln besteht. Für sich erhitzt, giebt es ein krystallinisches Sublimat und Ammoniak und hinterlässt Mellan. Es wird weder vom Wasser, Weingeist, noch Aether aufgelöst. Alkalisalze nehmen es auf. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es, unter Mitwirkung der Elemente von 1 Aeq. Wasser, Ammoniak und cyansaures Kali ($C_6N_5H_5O_2$ und $HO = 3\,C_2NO$ und $2\,H_3N$). Beim anhaltenden Ko-

chen mit verdünnten Säuren, oder bei der Auflösung in concentrirter Schwefelsäure zerlegt es sich unter Hinzutreten von 1 Aeq. Wasser in Ammoniak und Ammelid (siehe dies).

Das Ammelin ist eine schwache Base, es giebt nur mit starken Säuren, nicht mit organischen, krystallisirbare, sauer reagirende Salze, welche zum Theil schon durch Wasser unter Ausscheidung von Ammelin zerlegt werden. Die Salze der Sauerstoffsäuren enthalten 1 Aeq. Wasser. Wird eine Lösung von salpetersaurem Ammelin mit den Salzen schwerer Metalloxyde gemischt, so entstehen krystallinische Niederschläge, basische Doppelsalze, die 1 Aeq. Säure, 1 Aeq. Ammelin und 1 Aeq. Metalloxyd enthalten (a. a. O.).

Ammelid. — Formel: $C_{12}N_9H_9O_6$. — Von Liebig entdecktes Zersetzungsproduct des Melams, Melamins, Ammelins durch concentrirte Säuren (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 10, S. 30; Pogg. Annalen, Bd. 34, S. 597; Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 58, S. 249 und 253; Knapp, ebendaselbst, Bd. 21, S. 244). Werden die genannten Körper in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und vermischt man die entstandene Lösung mit Weingeist, so fällt Ammelid nieder, welches durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit kohlensaurem Ammoniak rein erhalten werden kann ($2\,C_6N_5H_5O_2$ und $2\,HO$ geben H_3N und $C_{12}N_9H_9O_6$).

Das Ammelid ist ein glänzend weisses Pulver. Trocken erhitzt, giebt es Cyansäurehydrat, es sublimirt eine krystallinische Substanz, der Rückstand wird citronengelb und zerlegt sich zuletzt in Cyangas und Stickstoffgas. Es wird weder von Wasser, noch Weingeist, noch Aether gelöst, aber Alkalilösungen nehmen es auf und es entsteht, nach mehrstündigem Kochen, unter Ammoniakentwickelung, Cyansäure-Salz:

$$C_{12}N_9H_9O_6 \text{ und } 6\,KaO \text{ geben: } 6\,(KaO, C_2NO) \text{ und } 3\,H_3N.$$

Von Säuren wird es ebenfalls aufgelöst, und bildet damit Verbindungen, welche durch Wasser vollständig zerlegt werden. Durch Kochen mit Säuren zerfällt es allmälig in Ammoniak und Cyanursäure:

$$C_{12}N_9H_9O_6 \text{ und } 6\,HO \text{ geben: } 2\,(3\,HO, C_6N_3O_3) \text{ und } 3\,H_3N.$$

Liebig hat auf interessante Weise versucht, die im Vorstehenden abgehandelten vier Körper in Beziehung zu setzen zu der Cyanursäure. Wenn man nämlich eine Verbindung von gleichen Volumenatomen Stickstoff und Wasserstoff durch M bezeichnet, so lassen sich für dieselben die folgenden Formeln aufstellen:

$$\begin{aligned} Cy_3O_6 &+ H_3 = \text{Cyanursäure} \\ Cy_3M_6 &+ H_3 = \text{Melamin} \\ Cy_3M_4O_2 &+ H_3 = \text{Ammelin} \\ Cy_3M_3O_3 &+ H_3 = \tfrac{1}{2}\,\text{Ammelid.} \end{aligned}$$

In dem Melamin sind hiernach 6 Aeq. Sauerstoff der verwitterten

Cyanursäure durch 6 M, das ist durch 6 HN, vertreten, in dem Ammelin 4 Sauerstoff durch 4 M. Beide Körper sind Basen. Das Ammelid besitzt keine basische Eigenschaft mehr, es ist in demselben die Hälfte Sauerstoff der Cyanursäure durch 3 Atome M ersetzt und durch weitere Ersetzung des M durch Sauerstoff entsteht daraus nur Cyanursäure.

Anhang zu den nichtmetallischen Elementen.

Ozon.

Es ist bekannt, dass sich in einem Zimmer, in welchem eine kräftige Elektrisirmaschine thätig ist, ein eigenthümlicher Geruch verbreitet, den man gewöhnlich als einen phosphorischen bezeichnet, und dass derselbe Geruch in Räumen wahrgenommen wird, durch welche der Blitz ging. Schönbein machte im Jahre 1840 zuerst darauf aufmerksam, dass, unter gewissen Umständen, derselbe Geruch bei der Zerlegung des Wassers durch eine galvanische Batterie zum Vorschein kommt und er nannte den Stoff, von welchem dieser Geruch herrührt, Ozon, von ὄζω, ich rieche. Später gelang es demselben Chemiker, diesen Geruch und also den Stoff, dem derselbe angehört, das Ozon, durch Einwirkung von Phosphor auf feuchte atmosphärische Luft hervorzubringen.

Die Betrachtungen über die Natur des Ozons verknüpfen sich sehr bequem mit den Betrachtungen über die Umstände, unter denen dasselbe auftritt, und das Verhalten desselben gegen andere Körper.

Wenn man reines Wasser oder besser Wasser, dem $^1/_6$ bis $^1/_5$ reine Schwefelsäure beigemengt ist, der Einwirkung einer kräftigen Volta'schen Batterie, z. B. der Bunsen'schen oder Grove'schen, aussetzt und Gold oder Platin das Ende des positiven Poles bilden, so zeigt sich der Ozongeruch und derselbe dauert auch dann noch fort, wenn die Zerlegung des Wassers (Elektrolyse) aufgehört hat. Schon hieraus ergiebt sich, dass nicht eine eigenthümliche Affection der Geruchsnerven durch die Elektricität die Ursache dieses Geruchs sein kann.

Der Ozongeruch wird nur am positiven Pole (der positiven Elektrode) entbunden, denn fängt man die aus der Zersetzung des Wassers resultirenden Gase gesondert auf, so bemerkt man den Geruch nur in dem Gefässe, welches den Sauerstoff enthält, keine Spur davon in dem, welches den Wasserstoff einschliesst. Lässt man die beiden Gase zusammentreten, so zeigt auch das Gemenge den Ozongeruch. Der Geruch erhält sich in verschlossenen Gefässen, gleichgültig, ob derselbe dem Sauerstoff allein oder dem Knallgase anhängt.

Giebt man in eine geräumige, atmosphärische Luft enthaltende

Flasche, eine Stange Phosphor und so viel Wasser von ohngefähr 30° C., dass der Phosphor sich zum Theil unter dem Wasser, zum Theil über demselben, in der Luft befindet, so steigt sofort eine Rauchsäule vom Phosphor auf und wenn man die Flasche bewegt, um immer neue Theile des Phosphors mit der Luft in Berührung zu bringen, so erzeugt sich Ozon so schnell, dass schon nach wenigen Minuten die Luft den stärksten Ozongeruch besitzt. Dies ist der bequemste Weg, das Ozon zu erzeugen.

Das Ozon besitzt höchst ausgezeichnete Eigenschaften, und ist im Stande, ausserordentliche chemische Wirkungen auszuüben.

Hält man nur wenige Augenblicke lang ein Goldblech oder Platinblech in das durch Elektrolyse gewonnene ozonisirte Sauerstoffgas, so erscheinen dieselben, gerade so als wenn man sie in eine Chlor oder Brom enthaltende Atmosphäre gehalten hätte, negativ polarisirt, das heisst, so haben sie das Vermögen erlangt, mit gewöhnlichem Gold oder Platin in einer leitenden Flüssigkeit einen Strom zu erregen, zu welchem sie (die polarisirten Metalle) sich als Kathode (positiver Pol) verhalten.

Damit diese Polarisation eintrete, ist es erforderlich, dass die genannten Metalle die gewöhnliche Temperatur haben und dass dieselben auch nicht mit der dünnsten Feuchtigkeitsschicht umgeben sind. Heisses Gold und heisses Platin polarisirt sich eben so wenig, als vorher in Wasser getauchtes, ja die heissen Metalle zerstören den Geruch des ozonhaltigen Gases.

Taucht man durch Ozon negativ polarisirtes Platin nur wenige Secunden in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas, so verliert es seine elektromotorische Kraft; durch längeren Aufenthalt in dieser Atmosphäre wird es entgegengesetzt, das ist positiv polarisirt.

Die Fähigkeit des Ozons, Gold und Platin auf angegebene Weise zu polarisiren, kann als Erkennungsmittel des Vorhandenseins desselben benutzt werden, denn die durch Phosphor auf oben angegebene Weise ozonisirte Luft besitzt diese Fähigkeit ebenfalls. Sie macht es auch möglich, die Umstände näher zu erkennen, unter denen das Ozon bei Einwirkung des Phosphors auf die Luft entsteht.

Wenn man ein Stückchen Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte geräumige Flasche bringt, ohne dasselbe vorher abzutrocknen, so ist unmittelbar nachher der knoblauchartige Phosphorgeruch wahrzunehmen, der sich nicht mit dem Ozongeruch verwechseln lässt. Taucht man, sobald dieser Geruch in merklicher Stärke zum Vorschein gekommen ist, einen Gold- oder Platinstreifen in die Luft, so erscheinen dieselben merklich stark positiv polarisirt. Wenn die Luft das Maximum des Polarisationsvermögens erhalten hat, findet eine rückgängige Bewegung Statt und endlich tritt ein Indifferenzpunkt ein. Dieser hält indess nicht lange an, indem die Luft nun bald und immer stärker und stärker das Vermögen erhält, Gold und Platinstreifen negativ zu polarisiren. Nähert sich die Phosphoratmosphäre dem Volta'schen Indifferenzpunkte, so tritt eine merkliche Veränderung im Ge-

ruche derselben ein, derselbe nähert sich nämlich dann dem des Ozons, und ist die Atmosphäre in den negativen Zustand übergegangen, so ist der Geruch derselben ganz identisch mit dem Geruche des durch eine Volta'sche Batterie oder durch eine Elektrisirmaschine entwickelten Ozons.

Auf diesen Wechsel des Volta'schen Zustandes der Luft hat die Temperatur den entschiedensten Einfluss. Ist die Temperatur 0 oder nur wenige Grade über 0, so nimmt die über dem Phosphor stehende Luft ziemlich rasch die positive Polarität an, aber diese geht nie in die negative über und nimmt nie den Ozongeruch an. Allgemein gesprochen wird nie Ozon auftreten, so lange der Phosphor in der Luft nicht oder doch nur schwach leuchtet. Je höher, innerhalb gewisser Grenzen, die Temperatur ist, um so rascher ändert sich der Volta'sche Zustand der Luft. Bei 16° C. zeigt dieselbe schon nach wenigen Minuten das Maximum der positiven Polarität und nach Verlauf von weiteren 10 bis 11 Minuten bereits negative Polarität und Ozongeruch, und operirt man, wie es oben angegeben, so ist wie gesagt, die Ozonbildung in einigen Minuten erfolgt.

Schüttelt man Jodkaliumlösung mit ozonisirter Luft oder ozonisirtem Sauerstoffgas, so färbt sich dieselbe gelblich von freiem Jod und der Ozongeruch verschwindet augenblicklich. Dies Verhalten des Ozons gegen Jodkalium kann als höchst empfindliches Erkennungsmittel des Ozons benutzt werden. Papierstreifen, welche mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichen sind, werden nämlich selbst in Gasen, denen so leise Spuren Ozon beigemengt sind, dass sich dieselben weder durch den Geruch noch durch das Galvanometer nachweisen lassen, doch noch bemerkbar blau gefärbt.

Man erkennt, dass sich in dieser Beziehung das Ozon genau wie das Chlor verhält, es deplacirt das Jod aus dem Jodkalium. Schon Faraday hatte die Beobachtung gemacht, dass Jodkaliumkleister, in den elektrischen Büschel einer kräftigen Elektrisirmaschine gehalten, gebläut werde, aber er nahm als Ursache der Färbung die Bildung von Salpetersäure aus den Bestandtheilen der Luft an.

Eine Lösung von Guajacharz in Weingeist (Guajactinctur) oder mit einer solchen Lösung bestrichenes Papier werden durch ozonhaltige Gase blau gefärbt, wie durch Chlor, was ebenfalls ein Erkennungsmittel des Ozons abgiebt. Ein Uebermaass von Ozon ändert die blaue Farbe in Braun um.

Eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) färbt sich durch Einwirkung von ozonhaltiger Luft tiefer gelb und giebt dann mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag, ein Beweis, dass rothes Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanid) entstanden ist.

Das Ozon besitzt ein ausgezeichnetes Bleichvermögen. Schüttelt man ozonisirte Luft mit Lackmustinctur, Veilchensyrup, Blauholzauszug,

Cochenilleauszug, ja selbst mit Indigolösung, so werden dieselben gebleicht, wie durch Chlor.

Aber nicht allein auf Farbestoffe, sondern, wie leicht vorherzusehen, auch auf andere organische Körper wirkt das Ozon kräftig ein. Bringt man in ozonhaltige Luft Stroh, Sägespähne, Humus, humushaltige Erde, Weizenmehl, Eiweiss, abgerahmte Milch, Blut u. s. w., so verschwindet der Ozongeruch sehr bald.

Feilspähne von Eisen, Zink, Zinn, Blei, gepulvertes Arsen, Antimon, Wismuth, auch Silber machen ozonhaltige Luft, mit welcher sie geschüttelt werden, sogleich geruchlos und dasselbe thun Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, rothe salpetrige Dämpfe, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Manganoxydul, Zinnchlorür etc. etc., überhaupt alle leichtoxydirbaren Substanzen.

Setzt man daher dem zu elektrolysirenden Wasser auch nur unbedeutende Mengen dieser Substanzen hinzu, oder ist die Schwefelsäure, mit der man das Wasser ansäuert, nicht völlig frei von denselben, so lässt sich bei dem Elektrolysiren auch nicht der geringste Geruch nach Ozon wahrnehmen, und bilden leicht oxydirbare Metalle das Ende des positiven Elektrodens, so tritt ebenfalls kein Ozongeruch auf.

Dieselben Körper, welche dem Auftreten des Ozons bei der Elektrolyse des Wassers entgegenstehen, oder welche den Geruch der ozonhaltigen Luft zu zerstören vermögen, verhindern natürlich auch das Auftreten des Ozons bei der Einwirkung des Phosphors auf die Luft.

In Rücksicht darauf, dass das Ozon bei der Elektrolyse des Wassers nur am positiven Pole zum Vorschein kommt, dass es Gold und Platin negativ polarisirt, dass es durch desoxydirende Substanzen und durch viele organische Körper zum Verschwinden gebracht wird, dass es aus Jodkalium Jod frei macht, gelbes Blutlaugensalz in rothes verwandelt, dass es sich überhaupt im Allgemeinen ganz wie Chlor und Brom verhält, nahm Schönbein das Ozon anfangs für ein diesen Elementen analoges Element, und der Umstand, dass es ihm nicht gelang, das Ozon durch Phosphor in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgase zu erhalten, liess ihm den Stickstoff als die wahrscheinliche Quelle des Ozons erscheinen und machte es ihm glaublich, dass der Stickstoff nicht ein einfacher Stoff, sondern eine Verbindung von Ozon und Wasserstoff sei.

Spätere Untersuchungen, theils von Schönbein selbst, theils von de la Rive, Marignac, Williamson und Anderen angestellt, führten zu der Ansicht, dass das Ozon, eine dem Wasserstoffsuperoxyde im chemischen Verhalten ähnliche, mit ihm aber nicht identische höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei. Schönbein fand nämlich, dass ozonhaltige Luft, wenn sie durch eine, auch nur an einer Stelle erhitzte Glasröhre geleitet wird, den Geruch nach Ozon völlig verliere und schloss hieraus auf eine Zersetzung des Ozons in hoher Temperatur. Ferner ergab sich ihm, dass Phosphor in, durch Schwefelsäure getrockneter atmosphärischer Luft kein Ozon zu entwickeln im Stande sei, was die Noth-

wendigkeit des Vorhandenseins von Feuchtigkeit bewies, und endlich zeigte sich ihm, dass Phosphor in einer Atmosphäre aus 4 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Sauerstoffgas, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und bei einer Temperatur von 28 bis 30° C., eben so reichliche Mengen von Ozon zu bilden vermöge, als in einer stickstoffgashaltigen Atmosphäre, was gegen die Entstehung von Stickstoffgas sprach. De la Rive und Marignac unterwarfen chemisch reines, mit reiner Schwefelsäure versetztes, völlig luftfreies, also stickstoffgasfreies Wasser der Einwirkung des Volta'schen Stromes und fanden, dass die Entwickelung des Ozons mit ungeschwächter Lebhaftigkeit fortdauerte, wenn die Stromstärke sich gleich blieb und die Flüssigkeit möglichst kalt gehalten wurde, was ebenfalls gegen die Entstehung des Ozons aus Stickstoff spricht. Marignac liess ozonisirte Luft auf höchst fein zertheiltes, durch Glühen von essigsaurem Silberoxyd erhaltenes metallisches Silber wirken, konnte aber nichts anderes als Silberoxyd (Superoxyd) erhalten, und wurde Jodkaliumlösung der Einwirkung des Ozons so lange unterworfen, bis alles Jodkalium verschwunden war, so enthielt die Flüssigkeit nur jodsaures Kali und Spuren von kohlensaurem Kali. Eben so gelang diesem Chemiker, wie Schönbein, die Bildung des Ozons durch Phosphor in Gemengen aus Sauerstoffgas und Kohlensäuregas oder aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, aber in reinem Sauerstoffgase, Stickstoffgase, Wasserstoffgase, Kohlensäuregase, konnte die Bildung desselben niemals wahrgenommen werden. Fügt man nun noch hinzu, dass Williamson Wasser erhielt, als er durch Chlorcalcium getrocknete ozonisirte Luft über erhitztes Kupferoxyd gehen liess, so sprach Alles dafür, dass das Ozon, wie schon gesagt, eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei. Das Auftreten desselben bei der Elektrolyse des Wassers erklärte sich dadurch leicht; man sagte, ein Theil des am positiven Pole freiwerdenden Sauerstoffs verbindet sich bei niederer Temperatur mit dem Wasser und die so entstandene höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs dunstet in dem übrigen Sauerstoffe ab und ertheilt demselben den eigenthümlichen Geruch. Auf welche Weise aber der Phosphor die Bildung des Ozons veranlasste blieb dunkel.

Die neuesten Untersuchungen von De la Rive haben erwiesen, was früher schon von Marignac vermuthungsweise ausgesprochen war, dass nämlich das Ozon nichts Anderes ist, als Sauerstoff in einem anderen als dem gewöhnlichen Zustande. De la Rive leitete nämlich vollkommen trockenes und reines, aus chlorsaurem Kali entwickeltes Sauerstoffgas, in einem langsamen Strome, durch eine enge, nur etwa eine Linie weite Glasröhre, in welche zwei Platindrähte so eingeschmolzen waren, dass elektrische Funken überspringen konnten, und es zeigte sich, dass das Sauerstoffgas ozonisirt wurde, wenn er von dem Coductor einer Elektrisirmaschine ab Funken durch die Röhre hindurchgehen liess, und dass die Ozonbildung sogleich aufhörte, wenn das Durchschlagen der Funken unterbrochen wurde. Dieser entscheidende Versuch, welcher Stickstoff

und Feuchtigkeit von der Theilnahme an der Ozonbildung ausschliesst, ist mit demselben Resultate von Anderen wiederholt worden, und es steht so als erwiesen dar, dass der gewöhnliche Sauerstoff durch Elektrisiren in einen anderen Zustand übergeht.

Dieselbe Wirkung wie der elektrische Funken übt der Phosphor aus, aber das Sauerstoffgas muss sich dabei in einem Zustande von Verdünnung befinden und es muss zugleich Feuchtigkeit vorhanden sein. Ob diese Verdünnung durch Beimengung eines andern indifferenten Gases oder durch Verminderung des Druckes hervorgebracht wird, ist gleichgültig. Die Ursache der Nothwendigkeit des Vorhandenseins von Feuchtigkeit hat schon Marignac erkannt. Leitet man gewöhnliche feuchte Luft langsam durch eine etwa drei Fuss lange Röhre, in welcher sich Phosphorstangen befinden, so wird die Luft stark ozonisirt, — es ist dies der bequemste Weg, einen Strom ozonisirter Luft zu erhalten — während trockne Luft auf diese Weise nicht ozonisirt wird, weil sich der Phosphor mit einer Schicht der wasserfreien Verbindung des Phosphors mit Sauerstoff überzieht, welche die fernere Wirkung des Phosphors auf die Luft hindert. Weshalb das Sauerstoffgas für die Umwandlung in Ozon-Sauerstoffgas durch Phosphor verdünnt sein muss, ist unerklärt; die Erscheinung steht jedenfalls im Zusammenhange mit der längst bekannten Thatsache, dass der Phosphor in verdünntem Sauerstoffgase stärker leuchtet und sich rascher oxydirt als im Sauerstoffgase von gewöhnlicher Dichtigkeit (Seite 498). Schönbein brachte Phosphor in Sauerstoffgas, das sich in einer lose verstopften Flasche befand, zugleich mit einen Streifen Papier, welcher mit Jodkaliumkleister bestrichen war. Unter gewöhnlichem Drucke leuchtete der Phosphor nicht und fand keine Ozonbildung Statt, als aber die Flasche unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und die Luft, und mit ihr das Sauerstoffgas, verdünnt wurde, fing der Phosphor zu leuchten an und bildete sich Ozon.

Wie mehrere andere Elemente, kann daher auch der Sauerstoff in zwei verschiedenen allotropischen Modificationen oder Zuständen auftreten. In der einen, der gewöhnlichen Modification, ist er geruchlos und bei gewöhnlicher Temperatur sehr inactiv; in der anderen Modification besitzt er Geruch und ist er bei gewöhnlicher Temperatur so activ als Chlor, Brom und Jod es sind. Bezeichnet man die gewöhnliche Modification des Sauerstoffs mit $_{\beta}O$, so erhält die active Modification das Zeichen $_{\alpha}O$; Schönbein hat für die letztere das Zeichen $\overset{\circ}{O}$ angewandt.

Die oben S. 870 u. f. besprochenen Wirkungen des Ozons sind sämmtlich Oxydationswirkungen; der Ozon-Sauerstoff, oder active Sauerstoff, ist bei gewöhnlicher Temperatur mit einem so energischen Vereinigungsstreben begabt, wie Chlor, Brom und Jod es sind. Alle Metalle, bis zum Silber, werden durch Ozon-Sauerstoff auf die höchste Stufe der Oxydation gebracht; Blei und Silber z. B. werden in Superoxyd übergeführt. Er vermag Phosphor in Phosphorsäure, Jod in Jodsäure, wahrscheinlich selbst Stickstoff in Salpetersäure zu verwandeln. Schweflige

Säure wird durch ihn zu Schwefelsäure, Untersalpetersäure zu Salpetersäure oxydirt. Eine grosse Anzahl basischer Oxyde führt er in Superoxyde über, so die Oxyde des Mangans, Bleis u. s. w. Papier mit einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul getränkt wird, z. B. durch ihn braun gefärbt, in Folge der Bildung von Mangansuperoxyd. Die meisten Schwefelmetalle oxydirt der Ozon-Sauerstoff zu Schwefelsäure-Salzen; Papier durch Schwefelblei schwarz gefärbt wird z. B. dadurch entfärbt. Er macht aus Jodkalium das Jod frei, indem Kali entsteht und verwandelt, ebenfalls unter Bildung von Kali, das gelbe Blutlaugensalz in rothes Blutlaugensalz. Er zerstört augenblicklich die Verbindungen des Wasserstoffs mit Schwefel, Selen, Phosphor, Jod und je nach den Umständen wird nur der Wasserstoff oder auch das andere Element oxydirt. Auch die Wirkungen des Ozon-Sauerstoffs auf organische Stoffe sind Oxydationswirkungen, er zerstört leicht z. B. die Farbestoffe wie es das Wasserstoffsuperoxyd thut.

Die Umwandlung des fein vertheilten Silbers in Silbersuperoxyd durch Ozon-Sauerstoff kann benutzt werden, um die Menge des Ozon-Sauerstoffs in einer Luft zu ermitteln. Die Gewichtszunahme, welche das Silber in der ozonisirten Luft erleidet, entspricht der Menge des vorhandenen Ozon-Sauerstoffs. Noch besser lässt sich aber die zerstörende Wirkung, welche der Ozon Sauerstoff auf Indigo ausübt, zu seiner quantitativen Bestimmung anwenden. Schönbein gebraucht dazu eine Indigolösung, welche so titrirt ist, dass 10 Grm. derselben durch 1 Milligr. Sauerstoff entbläut werden*). Um zu ermitteln, wie viel Ozon-Sauerstoff in einer durch Phosphor, in einer Flasche, ozonisirten Luft enthalten ist, giesst man in dieselbe von der titrirten Indigolösung, bis diese nicht mehr entfärbt wird und Jodkaliumpapier in der Luft weiss bleibt. Man berechnet nun das Volumen der Luft in Cubikcentimetern bei 0° C. und

*) Man löst Indigo in concentrirter Schwefelsäure und verdünnt die Lösung so, dass dieselbe noch undurchsichtig blau gefärbt ist. 100 Grm. der Lösung vermischt man hierauf mit der gleichen Menge Salzsäure, erwärmt das Gemisch bis nahe zum Sieden und giesst in dasselbe, unter Umschütteln, nach und nach eine Lösung von chlorsaurem Kali, welche ein Procent des Salzes enthält, bis die blaue Farbe in die braungelbe übergegangen ist. Schönbein nimmt nun an, dass die Wirkung von dem, in der verbrauchten Salzmenge enthaltenen Sauerstoff herrührt, dass sie z. B., wenn 100 Milligrm. chlorsaures Kali verbraucht werden, von 39 Milligrm. Sauerstoff (mittelbar) hervorgebracht sei, und dass also 1 Milligramm Sauerstoffgas $\frac{100}{39} = 2{,}564$ Grm. der geprüften Indigolösung zu zerstören vermöge. Um nun eine Indigolösung zu erhalten, von welcher 10 Grm. durch 1 Milligrm. Sauerstoff zerstört werden, sind 2,564 Theile der geprüften Lösung bis zu 10 Thln. mit Wasser zu verdünnen, also z. B. 256,4 Grm. derselben mit 743,6 Grm. Wasser zu vermischen. Aus dieser Lösung wird dann noch eine verdünntere dargestellt, von welcher 10 Grm. durch $^1/_{10}$ Milligramm Sauerstoff und eine noch verdünntere, von welcher 10 Grm. durch $^1/_{100}$ Milligramm Sauerstoff entbläut werden.

760^{mm} B. und aus dem Volumen das Gewicht (1 Liter Luft wiegt 1298 Milligrm.) und erfährt so den Gehalt von Ozon-Sauerstoff. Schönbein hat gefunden, dass sich die Luft durch Phosphor bis auf $^1/_{1300}$ Gehalt an Ozon-Sauerstoff bringen lässt, wobei sie im Liter (1000 CC.) fast genau 1 Milligramm Ozon-Sauerstoff enthält, und dass Luft, worin sich $^1/_{500,000}$ Ozon-Sauerstoff befindet, noch deutlich den Ozongeruch besitzt. Die Frage, weshalb sich die Luft durch Phosphor nicht stärker ozonisiren lasse, ist leicht zu beantworten. Der in der Luft durch Phosphor ozonisirte, activ gemachte Sauerstoff, wirkt äusserst kräftig oxydirend auf den Phosphor und wird daher in demselben Maasse verbraucht, wie er sich gebildet hat, wenn seine Menge auf ein gewisses Maximum gestiegen ist.

Die Oeconomie der Natur verlangt gebieterisch, dass sich der Sauerstoff in der atmosphärischen Luft in dem inactiven Zustande befinde, im activen Zustande würde er eben so wenig in der Luft bleiben, als Chlor und die ähnlichen, bei gewöhnlicher Temperatur mit grossem Vereinigungsstreben begabten Elemente, in derselben sich aufhalten können (S. 42). Eine sehr geringe Menge des Sauerstoffs der Luft, scheint indess immer ozonisirt zu sein, und bisweilen erhöht sich diese Menge, wird nämlich mit Jodkaliumkleister bestrichenes Papier in der Luft rasch und stark gebläut. Man will die Erfahrung gemacht haben, dass in diesem Falle sich gewöhnlich Katarrhe zeigen. Ist dem so, so gleicht das Ozon auch in seiner Wirkung auf den Organismus dem Chlor. Schönbein hält es für wahrscheinlich, dass die langsamen Oxydationen, welche in der atmosphärischen Luft vorgehen, selbst das Bleichen der Zeuge, auf Rechnung des vorhandenen Ozon-Sauerstoffs zu stellen seien, und dass überhaupt den langsamen Oxydationen stets die Ozonisirung des Sauerstoffs durch die oxydirbaren Körper vorangehe, wobei dann anzunehmen wäre, dass sich der Ozon-Sauerstoff nur in demselben Verhältnisse erzeuge als er consumirt werde, dass kein Ueberschuss desselben zurückbleibe, wie es der Fall ist bei der Wirkung des Phosphors auf die Luft.

Neuerlichst hat Schönbein gefunden, dass Quecksilber durch blosse Berührung den gewöhnlichen Sauerstoff so zu verändern vermag, dass er gegen frisch bereitete Guajactinctur, gegen Indigolösung u. s. w. sich wie das durch Elektricität oder Phosphor erregte Sauerstoffgas verhält, dass einige andere Metalle in feiner Zertheilung und erwärmt, so namentlich Platin, Gold und Silber eben so wirken, dass manche Flüssigkeiten, so Aether, Alkohol dieselbe Wirkung haben und einige, so Terpentinöl und Citronöl sie unter Umständen in ausserordentlichen Graden erlangen können.

Schüttelt man in einer etwas geräumigen, Sauerstoff oder Luft enthaltenden Flasche 200 Grm. Quecksilber mit etwa 10 Grm. Wasser, welche durch Indigolösung deutlich gebläut sind, nur kurze Zeit lebhaft zusammen, so wird der Farbestoff, besonders unter Anwendung von Wärme, gerade eben so zerstört als ob der Sauerstoff oder die Luft ozonisirt wäre. Platinmohr oder Platinschwamm mit Luft und Guajactinc-

tur geschüttelt veranlassen das Blauwerden dieser, und lässt man frisch bereiteten Platinschwamm auf feuchtem, durch Indigolösung gefärbtem Papiere liegen, so entfärbt er das Papier. Schönbein meint, dass diese Wirkung in Beziehung stehen könne zu der Wirkung, welche das Platin auf das Gemisch aus Sauerstoffgas und Wasserstoff ausübt.

Wird eine Flasche, welche zu einem Viertheil mit Terpentinöl gefüllt ist, längere Zeit hindurch der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, das Oel häufig mit der Luft der Flasche geschüttelt und der Stöpsel von Zeit zu Zeit geöffnet, um die Luft zu erneuern, so absorbirt das Oel eine bedeutende Menge Sauerstoff, und dieser Sauerstoff befindet sich im activen Zustande, das heisst, er übt dieselben Wirkungen aus, welche der Ozon-Sauerstoff ausübt. Giebt man etwas von diesem oxygenirten Terpentinöl mit Wasser in eine Flasche und setzt man Indigolösung hinzu, so wird diese beim Schütteln äusserst rasch entfärbt und es gelingt so, das relative Bleichvermögen des Oels zu ermitteln. Schönbein hat oxygenirtes Terpentinöl dargestellt, dessen Bleichkraft doppelt so gross, als die des gewöhnlichen Chlorkalks war! Mit Indigo gefärbte, etwas feuchte Leinwandstreifen werden in dem Oele rasch gebleicht und hängt man solche Streifen in Flaschen auf, deren Boden mit dem Oele bedeckt ist, so werden sie in wenig Tagen blendend weiss. Das Oel wirkt im erhitzten Zustande kräftiger bleichend, aber sein Bleichvermögen ist geringer, weil der aufgenommene Sauerstoff in höherer Temperatur oxydirend auf das Oel selbst einwirkt. Aus gleichem Grunde nimmt das Bleichvermögen des Oels mit der Zeit ab. Man bemerkt, dass die Körke, mit denen die Terpentinöl (auch Citronöl) enthaltenden Flaschen verkorkt sind, mit der Zeit zerfressen und zerstört werden; dies ist die Wirkung des activen Sauerstoffs.

Das oxygenirte Oel mit Essigsäure und Silber geschüttelt, veranlasst die Entstehung von essigsaurem Silberoxyd, es verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäure, Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd, macht Jod aus Jodkalium frei, wirkt überhaupt oxydirend wie der Ozon-Sauerstoff und diese Wirkung übt auch die über dem Oele stehende Luft aus. Wahrscheinlich macht daher das Terpentinöl den Sauerstoff activ und der active Sauerstoff wird dann von dem Oele absorbirt. Ozongeruch zeigt sich bei der Wirkung des Oels auf die Luft nicht. Das oxygenirte Oel erscheint wie eine Sauerstoffverbindung, welche den Sauerstoff sehr locker gebunden enthält und ihn deshalb äusserst leicht an oxydirbare Körper abgiebt.

Schönbein ist der Ansicht, dass alle diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche kräftig oxydirend wirken, den Theil des Sauerstoffs, welchen sie bei der Oxydation abgeben, als Ozon-Sauerstoff enthalten, weil dieselben im Allgemeinen diselben Wirkungen ausüben, wie der Ozon-Sauerstoff. Wasserstoffsuperoxyd ist z. B., nach Schönbein, $HO\dot{O}$, das heisst, eine Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff, worin das eine Aequivalent Sauerstoff im gewöhnlichen inactiven Zustande, das

andere im activen Zustande sich befindet. Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd sind: $PbO\,\mathring{O}$ und $MnO\,\mathring{O}$, Chromsäure ist: $CrO_{1\frac{1}{2}}\,\mathring{O}_{1\frac{1}{2}}$, Salpetersäure: $NO_4 + HO\,\mathring{O}$. Wegen der Aehnlichkeit der chemischen Wirkungen des Chlors, Broms und Jods mit den chemischen Wirkungen des Ozon-Sauerstoffs, hält Schönbein dafür, dass jene ebenfalls Sauerstoffverbindungen seien, in denen der Sauerstoff zum Theil als Ozon-Sauerstoff vorkomme. Er ist also noch immer Anhänger der, Seite 353 erwähnten Ansicht von dem Zusammengesetztsein der Salzbilder, welche von Berzelius sehr warm lange Zeit hindurch vertheidigt wurde. Ich habe die Literatur über das Ozon nicht aufgeführt, weil es genügt zu sagen, dass fast jeder Band der chemischen Journale, seit dem Jahre 1840, Abhandlungen über diesen höchst interessanten Stoff enthält, dessen Entdeckung sich vielleicht als eine der wichtigsten Entdeckungen in der Wissenschaft herausstellen wird.

Zusätze.

Zu Ammonverbindungen und Amid (Seite 215 und 220).

Nach H. Kolbe sind die Verbindungen des Ammoniaks mit den wasserfreien Säuren, die Ammon-Verbindungen H. Rose's, höchst wahrscheinlich aminsaure Ammoniumoxydsalze. Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak z. B. ist sulfaminsaures Ammoniumoxyd: $AmO,\ S\left\{\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.{}^\frown SO_3$, das wasserfreie kohlensaure Ammoniak: carbaminsaures Ammoniumoxyd: $AmO,\ C\left\{\begin{matrix}O\\Ad\end{matrix}\right.{}^\frown CO_2$. Die Aminsäuren sind die Classe von gepaarten Säuren, welche als Paarling das Amid der Säure enthalten. Die Sulfaminsäure z. B. ist $HO,\ S\left\{\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.{}^\frown SO_3$, in welcher Formel: $Ad = H_2N$ nämlich Amid ist etc. (Supplemente zum Handwörterbuche der Chemie, Artikel: Aminsäure).

Zu Jodstickstoff (Seite 474).

Nach einer Untersuchung von Bunsen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, Seite 1), ist der durch Vermischen kalter, gesättigter, wasserfreier, alkoholischer Lösungen von Jod und Ammoniak als

schwarzes Pulver niederfallende Jodstickstoff, nach der Formel H_3N, NJ_3 zusammengesetzt, also eine Verbindung von Ammoniak und Jodstickstoff. Diese Zusammensetzung ergiebt sich daraus, dass die Lösung desselben in verdünnter Salzsäure auf 2 Aeq. Ammoniak 3 Aeq. Chlorjod enthält:

$$H_3N, NJ_3 \text{ und } 3\,HCl \text{ geben: } 2\,H_3N \text{ und } 3\,JCl.$$

Die Entstehung der Verbindung aus Jod und Ammoniak findet nach folgender Gleichung Statt:

$$2\,H_3N \text{ und } 6\,J \text{ geben: } 3\,HJ \text{ und } H_3N, NJ_3.$$

Der aus einer verdünnten Lösung von Jod in Königswasser (einer Lösung von Chlorjod: JCl) durch Ammoniak gefällte Jodstickstoff zeigte sich anders zusammengesetzt, entsprach nämlich der Formel: $H_3N, 4\,NJ_3$ und kann als ein Zersetzungsproduct jenes Jodstickstoffs durch Wasser angesehen werden:

$$4\,(H_3N, NJ_3) \text{ und } 3\,HO \text{ geben: } H_3N, 4\,NJ_3 \text{ und } 3\,(H_4NO).$$

Berichtigungen.

Seite XXXIV. (Einleitung) Zeile 15 v. u lies: 31 statt 32; und 387,5 statt 400.
„ „ „ „ 18 „ „ „ 21,36 statt 22,2 und 266,5 statt 277,5.
„ 42 Zeile 6 von unten lies: Schönbein statt Schönlein.
„ 91 zu Zeile 5 von unten und dem Folgenden ist hinzuzufügen: Siehe Seite 290, Anmerkung.
„ 142 Zeile 3 von unten lies: klare statt kleine.
„ 183 „ 13 „ „ „ : (2 Aeq.-Vol.) statt (1 Aeq.-Vol.).
„ 186 zu Zeile 10 von unten und dem Folgenden ist hinzuzufügen: Siehe Seite 290, Anmerkung.
„ 190 zu Zeile 19 von oben und dem Folgenden ist hinzufügen: Siehe Seite 290, Anmerkung.
„ 227 Zeile 8 von unten lies: 6,63378 statt 6,66378.
„ 232 „ 12 „ „ „ Natriumsulfuret statt Natrium.
„ 279 „ 30 „ „ „ 24,49 statt 25,49.
„ 328 „ 1 und 2 von unten fallen weg die Worte der Phosphorsäure.

Inhalt

der

ersten Abtheilung des zweiten Bandes.

Seite

Einleitung zu dem ersten Unterrichte in der Chemie I.

Geschichtliches I. Die Elemente VII. Das chemische Vereinigungsstreben XI. Verbindungsgesetz. Säuren, Basen und indifferente Verbindungen; Salze XV. Ursachen der chemischen Zersetzung XVII. Gesetz der Multipeln XXVIII. Tabelle der Aequivalente der einfachen Stoffe XXXIV. Die chemische Nomenclatur XLIII. Bezeichnung der Verbindungen XLVI. Allotropie IL. Die Radicale L. Isomerie, Polymerie und Metamerie LII. Messen und Wägen LIII. Aggregatzustand, specifisches Gewicht LIV. Isomorphie LV.

Specielle Chemie der nichtmetallischen Elemente . . 1

Sauerstoff 2

Gasbehälter 11 und 16. Eintheilung und Benennung der Sauerstoffverbindungen 21. Verbrennungsprocess 28. Athmungsprocess, Verwesungsprocess 37. Reduction und Desoxydation 41.

Wasserstoff 43

Knallgas 56. Drummond's Licht 59. Reduction von Metalloxyden 61. Verbindungen des Wasserstoffs: Wasser 61. Döbereiner's Zündmaschine 64. Ausdehnung des Wassers 68. Wasserdampf 69. Tension des Wasserdampfs 71. Basisches Wasser und Krystallwasser 73. Regenwasser 75. Brunnenwasser 76. Flusswasser 77. Mineralwässer 78. Meerwasser 78. Destillirtes Wasser 79. Ermittelung der Zusammensetzung des Wassers 80. — Wasserstoffsuperoxyd 85.

Stickstoff 88

Aequivalent desselben 93. Die Atmosphäre 94. Die Bestandtheile der Luft und deren quantitative Bestimmung 101. Einfluss der Luft auf die Oeconomie der Natur 131. Verbindungen des Stickstoffs 138. Salpetersäure 139. Allgemeines über Erkennung,

Seite

Auffindung und Bestimmung der Körper 164. Reagentien 165. Stickstoffoxydul 178. Stickstoffoxyd 183. Untersalpetersäure 187. Salpetrige Säure 192. Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff 197. Ammoniak 198. Ammoniakflüssigkeit 200. Ammoniaksalze, Ammonium 208. Ammonverbindungen 215. Vorkommen und Entstehung des Ammoniaks 217. Amid und Imid 219.

Schwefel 221

Verschiedene allotropische Zustände des Schwefels 224. Verbindungen des Schwefels 233. Schwefelige Säure 235. Schwefelsäure 244. Rauchende Schwefelsäure (Vitriolöl) 245. Englische Schwefelsäure 248. Wasserfreie Schwefelsäure 270. Schwefelsäurehydrat. *Acidum sulfuricum rectificatum* 272. Hydrate 277. Gepaarte Schwefelsäure und Schwefelsäuresalze 282. Ermittelung des Aequivalents der Schwefelsäure 285. Anhang zur Schwefelsäure: Verbindungen derselben mit Oxydationsstufen des Stickstoffs 287. Krystalle der Bleikammern 289. — Nitroschweflige Säure 293. Fremy's Schwefelstickstoffsäure 294. Sulfazinsaures Kali und sulfazinigsaures Kali 295. Sulfazotinsaures Kali 296 Sulfazidinsäure und deren Salze 297. Sulfazilinsaures Kali 298 Metasulfazilinsaures Kali 298. Metasulfazotinsaures Kali 299. Sulfammonsaures Kali 299. Sulfamidinsaures und metasulfamidinsaures Kali 300. — Unterschwefelsäure 301. Unterschweflige Säure 304. Trithionsäure 308. Bestimmung der Zusammensetzung der Polythionsäuren 311. Tetrathionsäure 313. Pentathionsäure 316. Schwefelwasserstoff 320. Schwefelwasserstoffwasser 323. Schwefelmetalle 325. Schwefelwasserstoff als allgemeines Reagens bei Analysen 327. Hahnemann'sche Weinprobe 330. Sulfhydrate 331. Analyse des Schwefelwasserstoffgases 331. Wasserstoffsupersulfid 332. Schwefelstickstoff 334. Anhang zum Schwefel: *Sulfur praecipitatum* 336.

Selen 342

Gewinnung des Selens 344. Isomorphie der Schwefel- und Selenverbindungen 346. Aequivalentvolumen des Schwefels und Selens 346. Gruppe des Selens, Schwefels und Tellurs unter den Elementen 347. Selenobasen und Selenosäuren 348. Das Aequivalent des Selens 348. Verbindungen des Selens: Selenoxyd 348. Selenige Säure 349. Selensäure 350. Selenwasserstoff 351. Selenschwefel 352.

Chlor 352

Die Gruppe der Salzbilder (Halogene, Halyle) 353. Darstellung des Chlors 357. Eigenschaften 364. Chlorhydrat 364 Condensation des Chlorgases 365. Oxydirende Wirkung und Bleichvermögen des Chlors 367. Vereinigungsstreben des Chlors 367. Zerstörende Wirkung auf Miasmen und Contagien 368. Chlorwasser 368. Quantitative Bestimmung des Chlors 371. Aequivalent des Chlors 371. Binartheorie der Salze 375. Verbindungen des Chlors: Chlorwasserstoffsäure 376. Chlorwasserstoffsäuregas 379. Condensation desselben 380. Flüssige Chlorwasserstoffsäure, flüssige Salzsäure 381. Rohe Salzsäure 383 Reine Salzsäure aus Kochsalz 387; aus roher Säure 391. Wasserstoffsuperchlorid 393. Königswasser 393. Die Sauerstoffverbindungen des Chlors 396. Unterchlorige Säure 397. Bleichvermögen der unterchlorigen Säure und des Chlors 401. Bleichsalze 403. Bereitung der wässerigen unterchlorigen Säure 403 und 404. Das Bleichverfahren 405 Analyse der unterchlorigen Säure 405. Chlorsäure 406. Ueberchlorsäure 410. Chlorige Säure 413. Unterchlorsäure 419. Chlorochlorsäure 424. Chlorüberchlorsäure 425. Chlorstickstoff 426. Chlorschwefel 428.

Seite

Schwefelchlorür 429. Schwefelchlorid 431. Schwefelsesquichlorür; Schwefelsuperchlorür 433. Verbindungen von Schwefel, Chlor und Sauerstoff 433. Chlorselen 436.

Brom 437

Aequivalent des Broms 441. Bestimmung des Broms 443. Verbindungen des Broms: Bromwasserstoffsäure 445. Brom und Sauerstoff: Bromsäure 449. Bromstickstoff 450. Bromschwefel, Bromselen, Chlorbrom 451.

Jod 452

Verbindungen des Jods: Jodwasserstoffsäure 464. Jod und Sauerstoff: Jodsäure 468. Ueberjodsäure 471. Unterjodsäure und Jod-Unterjodsäure 473. Jodimid (sogenannter Jodstickstoff) 474. Jodschwefel 475. Chlorjod 476. Bromjod 477.

Fluor 477

Verbindungen des Fluors 481. Fluorwasserstoffsäure 481

Phosphor 487

Gewinnung 489. Eigenschaften 495. Leuchten des Phosphors 496. Allotropische Zustände des Phosphors 499. Reibzündhölzchen 501. Verbindungen des Phosphors 504. Phosphoroxyd 504. Unterphosphorige Säure 506. Phosphorige Säure 509. Phosphorsäure: wasserfreie Phosphorsäure 512. Wasserhaltige Phosphorsäure: aus Phosphor 515; aus Knochen 519. Isomere Modificationen der Phosphorsäure, die verschiedenen Hydrate 525. Auffindung und Bestimmung der Phosphorsäure 543. Phosphorwasserstoff 560. Flüssiger Phosphorwasserstoff 567. Starrer Phosphorwasserstoff 568. Schwefelphosphor 569. Phosphorsulfuret (Phosphorsulfid) 571. Unterphosphoriges Sulfid 572. Phosphorsulfuret in der rothen Modification 573. Unterphosphoriges Sulfid in der rothen Modification 574. Phosphorsupersulfuret 576. Phosphoriges Sulfid 577. Phosphorsulfid 578. Chlorphosphor 579. Phosphorsuperchlorür 579. Phosphorsuperchlorid 581. Phosphoroxysuperchlorid 583. Chlorschwefelphosphor 583. Phosphorsuperchlorid und Schweflige Säure 585. Chlorphosphorstickstoff 586. Phosphamid, Phospham, Phosphorstickstoff (?) 587. Bromphosphor 588. Jodphosphor 589. Phosphorjodid 590. Phosphorsuperjodür 590.

Bor 591

Verbindungen des Bors: Borsäure 593. Stickstoffbor 600. Borsupersulfid 602. Borsuperchlorid 603. Borsuperfluorid 604. Fluorborsäure 605. Borfluorwasserstoffsäure 606.

Kiesel 606

Verbindungen des Kiesels: Kiesel 609. Zusammensetzung der Kieselsäure 618. Aequivalent der Kieselsäure 619. Silicate 621. Zerlegung der Silicate 623. Analyse der Silicate 624. Shwefelkiesel 630. Chlorkiesel 631. Chlorschwefelkiesel 633. Bromkiesel 634. Fluorkiesel 634. Kieselfluorwasserstoffsäure oder Kieselflusssäure 636.

Kohlenstoff 639

Demant 640. Graphit 643. Kohle 645. Coaks 647. Gaskohle 648. Glanzkohle 649. Russ (Kienruss) 649. Holzkohle 650. Stickstoffkohle

Seite

(Thierkohle) 656. Knochenkohle (Beinschwarz, *Ebur ustum nigrum*) 656. Chemisches Vereinigungsstreben der Kohle 660. Carburete 660. Kohle als Reductionsmittel 660. Bestimmung des Kohlenstoffs 660. Aequivalent des Kohlenstoffs 663. Verbindungen des Kohlenstoffs 670. Kohlensäure 670. Flüssige Kohlensäure 677. Starre Kohlensäure 680. Apparat zur Bereitung der künstlichen Mineralwässer 683. Moussirende Getränke 689. Brausepulver 691. Quantitative Bestimmung der Kohlensäure 692. Kohlenoxyd 695. Kohlenwasserstoff 699. Leichtes Kohlenwasserstoffgas 700. Schweres Kohlenwasserstoffgas 704. Heizmaterialien 709. Leuchtmaterialien 731. Die starren Leuchtmaterialien 734. Die flüssigen Leuchtmaterialien 736. Gasbeleuchtung 738. Davy's Sicherheitslampe 748. Das Löthrohr 750. Schwefelkohlenstoff 751. Sulfocarbonate 756. Starrer Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff 758. Kohlenstoffsuperchlorid 759. Kohlenstoffsuperchlorür 763. Kohlenstoffchlorid 768. Kohlenstoffchlorür 770. Verbindungen von Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff 771. Verbindungen von Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Chlor 772. Schwefligsaures Kohlensuperchlorid 772. Chlorkohlenunterschwefelsäure 774. Schwefligsaures Kohlenchlorid 775.

Cyan 775

Paracyan 783. Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) 786. Wässerige Blausäure von unbestimmtem Gehalte 788. Wasserfreie Blausäure 792. Wässerige Blausäure von bestimmtem Gehalte (Blausäure der Officinen) 795. Ermittelung der Concentration der Blausäure 797. Eigenschaften und Prüfung der officinellen Blausäure 801. Erkennung der Blausäure bei gerichtlich medicinischen Fällen 802. Cyanmetalle (Cyanüre) 805. Nitroprusside 807. Cyan und Sauerstoff 810. Cyansäure 810. Cyansäuresalze 813. Knallsäure 814. Chlorcyanwasserstoffsäure 816. Cyanursäure 820. Cyanylsäure 823. Allophansäure und Trigénsäure 824. Cyanstickstoff 825. Cyanschwefel 825. Cyanphosphor 826. Chlorcyan 826. Gasförmiges Chlorcyan 826. Flüssiges Chlorcyan 828. Starres Chlorcyan 829. Bromcyan 831. Jodcyan 831.

Rhodan (Schwefelcyan, Sulfocyan) 832

Rhodanwasserstoffsäure 834. Rhodanmetalle 835. Selenocyan 838. Selenocyanwasserstoffsäure 838.

Xanthan (Unterschwefelcyan) 839

Xanthanwasserstoffsäure 839. Sogenanntes Schwefelcyan 843. Thiocyanwasserstoffsäure 846. Schwefelmellanwasserstoffsäure 847.

Rubean und Flavean 848

Schwefelwasserstoff-Rhodanwasserstoff (Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanwasserstoff) 851. Hydranzothin 853.

Mellan (Mellon) 854

Mellanmetalle (Mellanüre) 856. Mellanwasserstoffsäure 861. Cyamelursäure 861. Melam 863. Melamin 865. Ammelin 866. Ammelid 867.

Ozon 868

Nachträge

zur

ersten Abtheilung des zweiten Bandes.

Schwefel.

Zu Seite 222 u. f. Ueber die Löslichkeit des Schwefels in Lösungsmitteln sind von Payen Mittheilungen gemacht worden. Es lösen nach ihm:

	bei dem Siedepunkt	bei 16°
100 rectificirter Steinkohlentheer	26,98	1,51
„ Benzol	17,04	1,79
„ Mischung aus 1 Benzol und 1 Terpentinöl	16,41	2,59
„ Terpentinöl	16,16	?
„ Mischung aus 1 Benzol und 4 Terpentinöl	14,26	2,59
„ Steinöl von Valtravers	10,56	2,77
„ wasserfreier Alkohol	0,42	0,12
„ Aether	0,54	0,19
„ Schwefelkohlenstoff	73,46	38,70

Er erhielt aus den verschiedenen Lösungen den Schwefel bald in Blättchen, bald in Prismen, bald in Pyramiden krystallisirt (Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1852, S. 334).

Ueber die Umwandlung des braunen, prismatischen (monoklinometrischen) Schwefels in gelben rhombenoctaëdrischen (rhombischen) Schwefel sind sehr interessante Versuche von Mitscherlich angestellt worden (Pogg. Annal. Bd. 88, S. 328. Journ. für prakt. Chemie, Bd. 58, S. 239). Giesst man den geschmolzenen Schwefel aus, nachdem sich einige wenige Krystalle darin gebildet haben, so verändern sich diese nur langsam, erst nach einigen Tagen vollständig. Grössere Massen der Krystalle gehen rascher in die rhombische Modification über. Sehr rasch erfolgt die Umwandlung durch Flüssigkeiten, in denen der Schwefel löslich ist,

so namentlich durch Schwefelkohlenstoff. Taucht man die durch Schmelzen erhaltenen Schwefelkrystalle in eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so findet die Umwandlung sogleich statt, und auf der Oberfläche und im Inneren bilden sich erkennbare Rhombenoctaëder. Wird die Spitze eines Krystalls mit Schwefelkohlenstoff berührt, so verbreitet sich von dieser Stelle aus die Umänderung rasch durch die ganzen Krystalle.

Durch diese rasche Umänderung ist es möglich, die Wärme zu bestimmen, welche dabei frei wird. In einen, mit schlechten Wärmeleitern umgebenen Glaskolben wurden zu einer gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, frisch bereitete Krystalle geschüttet. Vor dem Einschütten waren der Kolben, die Lösung und die Krystalle gewogen und die Temperatur derselben bestimmt worden. Nach sechs Minuten war die höchste Temperatur erreicht; die Temperaturerhöhung betrug 6,1° C. Obgleich auf 375,1 Grm. Schwefel nur 345,5 Grm. der gesättigten Lösung genommen wurde, erfolgte die Umänderung doch in wenigen Minuten. Die frei gewordene Wärme betrug soviel, als zum Erwärmen der angewandten Schwefelmenge um 12° C. erforderlich ist.

Die Umänderung erfolgt auch durch Zerstossen und Schütteln der Krystalle so rasch, dass die freiwerdende Wärme dabei genau bestimmt werden kann, wenn man nicht zu kleine Mengen zum Versuche anwendet. Mitscherlich nahm einen Centner Schwefel. Der Schwefel wird in einem eisernen Gefässe geschmolzen und in ein hölzernes Fass gegossen. Wenn die Krystalle sich gebildet haben (etwa nach drei Stunden), wird der flüssige Theil des Schwefels abgegossen, das Fass auseinander geschlagen und der noch heisse Schwefel in Stücke zerschlagen, welche man so lange liegen lässt, bis sie die Temperatur der Luft angenommen haben. Lässt man die krystallinische Masse im Fasse erkalten, so verändert sie sich sehr schnell, weil durch die Zusammenziehung, welche durch die Erkaltung bewirkt wird, eine Spannung und ein Zerreissen und Zerbröckeln stattfindet, wodurch wie durch Zerstossen die Umänderung bewirkt wird. Die Krystalle, welche sich nicht verändert haben, werden rasch zerstampft und in ein Gefäss, das man mit schlechten Wärmeleitern umgeben hat, am zweckmässigsten in ein gut eingerichtetes Calorimeter eingetragen. Den Versuch fängt man in einem Zimmer an, dessen Temperatur um 2° höher ist als die des Schwefels. Sobald die Temperatur um 4° gestiegen ist, bringt man den Apparat in ein anderes Zimmer, dessen Temperatur wieder 2° höher ist als die des Schwefels und so fort. Gegen das Ende des Versuchs wählt man ein Zimmer, dessen Temperatur nahe gleich der des Schwefels ist.

Bei mehreren Versuchen Mitscherlich's war in den ersten zehn Minuten keine Erhöhung der Temperatur bemerkbar, dann stieg die Temperatur allmälig; nach zwanzig Minuten für jede 3 Minuten um 1°; in einem Versuche nach einer Stunde neun Minuten bis um 12,4° C., bei einem anderen nach $2^{1}/_{2}$ Stunde um 11,8°. Die Wärme, welche demnach

frei wird, wenn der Schwefel aus der einen Form in die andere übergeht, beträgt soviel, als erforderlich ist, die angewandte Menge von Schwefel um 12,1° zu erwärmen, also, da die Wärmecapacität des Schwefels 0,1880 ist, 2,27 Wärme-Einheiten. Auch der weiche Schwefel ändert sich, nach Mitscherlich, in Berührung mit Schwefelkohlenstoff bald in gewöhnlichen Schwefel um, es bedarf dazu etwa einer halben Stunde Zeit.

Deville hat das Freiwerden von Wärme bei langsamer Abkühlung des geschmolzenen Schwefels bestätigt. Er fand nämlich, dass geschmolzener, bis zu 300° C. erhitzter Schwefel nicht regelmässig erkaltete, sondern dass die Temperatur in verschiedenen Perioden des Erkaltens bald rascher bald langsamer sank. Bei 210° fing die Erkaltung an langsamer zu werden, bei 170° ward sie wieder rascher, bei 155° wieder langsamer, bei 145° wieder schneller (Pharmac. Centralbl. Bd. 52, S. 539. Journ. für prakt. Chemie, Bd. 56, S. 363).

Am leichtesten erhält man, nach Deville, den Schwefel aus einer Lösung in Benzol (Benzin) in Prismen (monoklinometrisch) krystallisirt, da dies Lösungsmittel erst bei 86° C. siedet. Lässt man die siedend gesättigte Lösung sehr langsam abkühlen, so scheiden sich, zwischen 80° und 75°, Prismen mit einigen Rhombenoctaëdern aus. Die letzteren bleiben durchsichtig, die ersteren werden undurchsichtig. In dem Maasse wie die Flüssigkeit sich abkühlt, geht die Umwandlung langsamer von statten und die zuletzt entstandenen Prismen bleiben oft ziemlich lange durchsichtig.

Die Temperatur, bis zu welcher herab sich noch Prismen ausscheiden, ist nach der Concentration der Lösung verschieden. Aus wenig concentrirten Lösungen erscheinen noch bei 26° bis 27° Prismen; unter 22° C. werden nur Rhombenoctaëder erhalten, die zum Theil sehr feinen Nadeln gleichen. Diese Nadeln sind es, welche Deville früher für Prismen hielt, sie werden nicht undurchsichtig.

Bei der Umwandlung der Prismen in Rhombenoctaëder, in der Flüssigkeit, giebt sich das Freiwerden von Wärme durch Strömungen zu erkennen, die sich vor der Umwandlung, und nachdem dieselbe erfolgt ist, nicht zeigen (Pharmac. Centralbl. 1852, S. 529. Journ. für prakt. Chem. Bd. 56, S. 363).

Brame nennt den weichen Zustand, in welchem der gelbe Schwefel unter verschiedenen Umständen auftritt, den Utricularzustand (Schlauchzustand, membranösen Zustand). Der Schlauch ist ein kleiner Sack, der zum Theil flüssigen, zum Theil weichen Schwefel einschliesst. In diesem Zustande giebt der Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus, welche Silber schwärzen, absorbirt er Dämpfe von Jod, Quecksilber und Schwefel und wird durch letztere braun. Die frisch bereiteten Schwefelblumen bestehen aus Schwefel in diesem Zustande (S. 230) und ich will bemerken, dass ich durch Zersetzung einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Salzsäure einen Schwefelniederschlag erhielt, welcher auf dem Filter einen gelben weichen Ueberzug bildete, der

sich leicht abziehen liess. (Siehe auch Fordos und Gélis, Journal für praktische Chemie, Bd. 58, S. 102.) Die äusserste Hülle der Schwefel-Schläuche ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich (Seite 228).

In dem prismatischen Schwefel ist ebenfalls Schwefel im Utricularzustand enthalten, und daraus erklärt Brame die abweichenden Eigenschaften desselben, so die Weichheit, Biegsamkeit, die Ausgabe von Dämpfen, den niederen Schmelzpunkt, die braune Farbe u. s. w. (Pharm. Centralbl. 1853, S. 46 und S. 694).

Deville giebt an, dass der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel aus kugeligen Bläschen bestehe, und dass er sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert erhalte. Selbst kochender Schwefelkohlenstoff löse ihn nicht. Durch anhaltende Einwirkung des Dampfes von siedendem Wasser wird er zu durchsichtigem, körnigem rhomboëdrischem Schwefel, der sich vollständig in Schwefelkohlenstoff löst. Chloroform, Aether, vorzüglich aber absoluter Alkohol lösen den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 56, S. 359).

Schwefelsäure. Zu Seite 247, 268, 272 und 276. Ueber die verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure und über die wasserfreie Schwefelsäure sind von Marignac Versuche angestellt worden (*Annales de Chimie*, Bd. 39, S. 184. Pharmac. Centralbl. 1854, S. 161).

Weder die rauchende Schwefelsäure (das Vitriolöl) noch die englische Schwefelsäure hinterlassen, wenn sie erhitzt werden, das Hydrat: HO, SO_3, sondern es bleibt eine Säure von etwas grösserem Wassergehalte, von ohngefähr $1^1/_{12}$ oder $1^1/_9$ Aeq. Wassergehalte. Wenn man diese Säure auf ohngefähr 0° erkaltet, so giebt sie grosse prismatische Krystalle des Hydrats: HO, SO_3, welche, nachdem die Mutterlauge abgetropft ist, durch wiederholtes Schmelzen und Erkalten rein zu erhalten sind. Gleiche Krystalle lassen sich auch aus der gewöhnlichen rauchenden Säure (Vitriolöl) gewinnen.

Der Schmelzpunkt des Hydrats: HO, SO_3 liegt bei + 10,5° C., aber es hat im hohen Grade die Eigenschaft, unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben. Selbst Schütteln leitet die Krystallisation nicht ein, aber ein Krystall bringt die flüssige Säure zum Erstarren. Das Thermometer steigt dabei auf 10,5° C. Das Vorhandensein einer kleinen Menge wasserfreier Schwefelsäure befördert sehr das Erstarren bei der fraglichen Temperatur, aber eine grosse Menge dieser Säure hindert die Erstarrung. Eine Säure vom Aequivalent 46,4 gab nicht bei — 20° Krystalle. Eine geringe Menge Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt auf 0°.

Das bemerkenswertheste Verhalten des Hydrats HO, SO_3 ist, dass es, in einer Retorte erhitzt, wasserfreie Schwefelsäure ausgiebt (höchstens 3 Proc.) mit Zurücklassung der Säure von ohngefähr $1^1/_{12}$ Aeq. Wassergehalt. Daher eben hinterlassen weder rauchende noch englische Schwefelsäure dies Hydrat. Es raucht nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, aber schon bei 30° bis 40° zeigen sich Nebel. Das Sieden beginnt bei

ohngefähr 290°; das Thermometer steigt aber rasch auf ohngefähr 338°, wo dann nicht mehr Dämpfe von wasserfreier Säure übergehen. Das specifische Gewicht ist bei 0° 1,854, bei 12° 1,842, bei 24° 1,834 verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur.

Das von Mitscherlich in der rauchenden Schwefelsäure angenommene Subhydrat: $HO, 2SO_3$ (S. 247) krystallisirt bei — 4° bis — 6° C. nur aus einem an wasserfreier Säure sehr reichen Vitriolöle; aus dem bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls zuerst übergehenden Antheile krystallisirt es bei gewöhnlicher Temperatur. Der Schmelzpunkt liegt bei 35,5° C. Aus dem gewöhnlichen Vitriolöle krystallisirt, wie gesagt, das Hydrat HO, SO_3. Ein wenig rauchendes Vitriolöl fand Marignac aus dem Hydrate HO, SO_3 bestehend, indem das Aequivalent 48,8 war. Die Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren des Hydrats: HO, SO_3 blieb, hatte das Aequivalent 48.

Das Bishydrat $2HO, SO_3$ wurde aus einer mit etwas Wasser versetzten Schwefelsäure durch Hinstellen derselben in die Kälte erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt. Den Schmelzpunkt fand Marignac, in Uebereinstimmung mit Jacquelain, bei + 8,5°.

Hiernach sind die wichtigsten Hydrate der Schwefelsäure die folgenden (S. 278).

Hydrat, welches aus dem bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls zuerst übergehenden Destillate bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt (Subhydrat): $HO, 2SO_3$. Schmelzpunkt 35° C.

Das Hydrat, welches aus gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure oder aus dem Rückstande vom Erhitzen der rauchenden und der englischen Schwefelsäure auskrystallisirt (Hydrat, Singulohydrat): HO, SO_3. Specif. Gewicht bei 12° 1,842. Schmelzpunkt + 10° C. Siedepunkt nicht constant, da es beim Erhitzen wasserfreie Säure ausgiebt.

Schwefelsäure von 1,830 specif. Gewicht (Sesquihydrat): $3HO, 2SO_3$. Die engliche Schwefelsäure kann als solches betrachtet werden.

Schwefelsäure von 1,785 specif. Gewicht (Bishydrat): $2HO, SO_3$ oder HO, SO_3 + aq. Schmelzpunkt 8,5° C.; Siedepunkt 224° C., verdampft nicht unverändert.

Die Säure, welche beim Erhitzen des Hydrats: HO, SO_3, so wie der rauchenden und englischen Schwefelsäure zurückbleibt, ist annähernd: HO, SO_3 + $^1/_{12}$ aq.

Die widersprechenden Angaben über den Schmelzpunkt der wasserfreien Schwefelsäure — Bussy setzt den Schmelzpunkt bei 25° C., Wach bei 100° C. — erklärt Marignac durch die Annahme von zwei verschiedenen (dimorphen) Zuständen. Die leicht schmelzbare Modification geht allmälig in die schwieriger schmelzbare über und diese scheint erst durch Destillation wieder in die erstere zurückgeführt zu werden. Er giebt an, dass die Säure bisweilen schon bei 18°, bisweilen erst beim Siedepunkt des Wassers schmelze.

Phosphor.

Zu Seite 497. Ueber das Leuchten des Phosphors sind erneute Versuche von Schrötter angestellt worden, als deren Resultat sich, gegen die Versuche von Marchand, ergeben hat, dass der Phosphor bei der Verdunstung nicht leuchtet, sondern dass stets Sauerstoff die Ursache des Leuchtens ist (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 58, S. 150, ausführlich in den Berichten der Wiener Akademie, Bd. 9, S. 414).

Zu Seite 494 und 498. Die specif. Wärme des gewöhnlichen Phosphors giebt Regnault zwischen + 10° und 13°C. zu 0,1887, zwischen — 77,75 und + 10°C. zu 0,1740 an; die specif. Wärme des rothen Phosphors 0,16981 (Pogg. Annalen Bd. 89, S. 496).

Zu Seite 501. Um den Phosphor bei Vergiftungen nachzuweisen, verführt man, nach Lipowitz, auf folgende Weise. Man sieht zuvörderst zu, ob Phosphorstückchen aufzufinden sind; dann setzt man zu der zu untersuchenden Masse Schwefelsäure, bis zur schwach sauren Reaction, giebt sie in eine Retorte, fügt einige Schwefelstückchen hinzu und destillirt. Nach halbstündigem Sieden wird das Destillat mit etwas rauchender Salpetersäure versetzt und eingedampft, dann mit einer Lösung von Magnesiasalz (Chlorammoniummagnesium) auf Phosphorsäure geprüft. Die Schwefelstücken werden, nachdem der Rückstand in der Retorte erkaltet ist, herausgenommen, abgespühlt, und durch Erwärmen im Wasserbade, wo sie leuchten, wenn Phosphor darin enthalten, so wie nach Oxydation, auf Phosphorsäure geprüft (Pogg. Annalen, Bd. 90, S. 600. Vergl. auch Schacht, Archiv für Pharm. Bd. 66, S. 165).

Phosphoroxyd. Zu Seite 504. Nach einer vorläufigen Mittheilung von Schrötter ist der für Phosphoroxyd gehaltene Körper nichts weiter als rother Phosphor in verschiedenen Graden von Reinheit und Zertheilung (Liebig und Kopp, Jahresb. 1852. S. 331. Berichte der Wiener Akademie, Bd. 8, S. 246).

Schwefelphosphor. Zu Seite 570. Wicke hat gefunden, dass sich Phosphor und Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser zu flüssigem Schwefelphosphor vereinigen. Nimmt man die beiden Körper in dem Verhältnisse, in welchem sie das Sulfuret bilden (S. 571), nämlich 4 Phosphor und 1 Schwefel, so erfolgt vollständige Vereinigung zu diesem Sulfuret. Wird Schwefel im Uebermaasse angewandt, so bildet sich eine Auflösung von Schwefel in Phosphorsulfuret, welche durch längeres Schütteln mit verdünnter Kalilauge klar wird. Sie bricht das Licht stark, und es setzen sich daraus an einem kühlen Orte nach einiger Zeit Schwefelkrystalle ab. Nimmt man Phosphor und Schwefel im Verhältniss wie im unterphosphorigen Sulfid, also 2 : 1, so entsteht nicht dies,

sondern ebenfalls nur Sulfuret und es bleibt Schwefel frei (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 115).

Der flüssige Schwefelphosphor kann bei der Zündhölzchenfabrikation Anwendung erleiden. Er hat den Vorzug vor dem Phosphor, dass er sich der Masse kalt incorporiren lässt, dass also die Gefahr der Entzündung vermieden wird.

Phosphoroxysuperchlorid. Zu Zeite 583. Sehr bequem erhält man das Oxychlorid, nach Gerhardt, durch Destillation des Phosphorsuperchlorids mit der Hälfte seines Gewichts vollkommen getrockneter Oxalsäure:

$$PCl_5 \text{ und } C_2H_2O_8 \text{ geben: } PCl_3O_2 \text{ und } 2\,HCl \text{ und } CO \text{ und } CO_2.$$

Das Destillat besteht nur aus dem Oxychloride, da alle übrigen Zersetzungsproducte gasförmig sind.

Als Nebenproduct tritt das Oxychlorid bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf verschiedene organische Säuren auf.

Das Oxychlorid ist ein werthvolles Material zur Darstellung gewisser organischer Chlorverbindungen und der wasserfreien organischen Säuren. Lässt man es z. B. auf benzoësaures Natron bei gewöhnlicher Temperatur wirken, so entstehen phosphorsaures Natron und Chlorbenzoyl:

$$PCl_3O_2 \text{ und } 3\,(NaO, C_{14}H_5O_3) \text{ geben: } 3\,NaO, PO_5 \text{ und } 3\,(C_{14}H_5O_2Cl).$$

Nimmt man auf 1 Aeq. des Oxychlorids 6 Aeq. Benzoësäure-Salz, so wirkt das entstehende Chlorbenzoyl auf die andere Hälfte des Salzes, und es entsteht die wasserfreie Säure:

$$3\,(C_{14}H_5O_2Cl) \text{ und } 3\,(NaO, C_{14}H_5O_3) \text{ geben: } 3\,NaCl \text{ und } 6\,(C_{14}H_5O_3).$$

(Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 97, S. 64.)

Bor.

Borsäure. Zu Seite 600. Eine höchst empfindliche Prüfung auf Borsäure ist die, dass man zu der zu prüfenden Flüssigkeit ein wenig Salzsäure giebt, einen Streifen Curcumapapier in dieselbe eintaucht und denselben trocknen lässt. Jede Spur der Säure giebt sich durch Braunfärbung des Papiers zu erkennen.

Schwefelbor, zu Seite 603. Nach Fremy erhält man Schwefelbor, wenn man über ein inniges Gemenge von wasserfreier Borsäure und Kohle, dass sich in einer Porzellanröhre befindet, bei lebhafter Rothglühhitze den Dampf von völlig trocknem Schwefelkohlenstoff leitet. Es entsteht gleichzeitig etwas Schwefelkiesel, aus dem Porzellan, aber die grössere Flüchtigkeit des Schwefelbors macht die Trennung möglich. Man verbindet mit dem Porzellanrohre zwei Condensationsflaschen, welche

in einer Kältemischung von Eis und Salz liegen, und lässt den Dampfstrom lebhaft sein. Der Schwefelkiesel bleibt zum grossen Theile in der Röhre, das Schwefelbor geht in die Vorlagen und schwimmt in dem condensirten Schwefelkohlenstoff. Man filtrirt rasch, am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Das Schwefelbor ist, so erhalten, gelblich, bisweilen besteht es aus Gruppen von kleinen Krystallen. Der Geruch ist stechend schweflig, er erinnert an den Geruch des Chlorschwefels und Chlorcyans, reizt die Augen lebhaft. Von Wasser wird es äusserst leicht zersetzt, es entstehen Borsäure und Schwefelwasserstoff und ein wenig Schwefel scheidet sich aus. Im Wasserstoffgasstrome schmilzt es, verliert Schwefel und giebt ein Product, das mit Wasser noch lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelt. Auf Alkohol und Aether wirkt es wie Schwefelkiesel (siehe diesen).

Kiesel.

Kieselsäure. Zu Seite 613. Fuchs fand den Wassergehalt der künstlich bereiteten pulverigen hydratischen Kieselsäure weit geringer als Doveri. Lange Zeit über Schwefelsäure getrocknet, entsprach das Hydrat der Formel: $HO, 2SiO_3$ oder $HO, 3SiO_2$ (8,8 Proc. Wasser), bei 100° getrocknet der Formel $3HO, 8SiO_3$ oder $HO, 4SiO_2$, was nach ihm der Formel SiO_2 für die Kieselsäure das Wort redet (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 82, S. 120).

Durch äusserst heftiges Glühen wird die künstlich dargestellte pulverige Kieselsäure in quarzartige Kieselsäure umgewandelt; sie ist dann unlöslich in, selbst concentrirter Kalilauge.

Fuchs hat gefunden, dass die aus Fluorkiesel durch Wasser abgeschiedene Kieselsäure nicht völlig unlöslich ist in Wasser und Säure. Eine, durch Digestion der hydratischen Säure mit Wasser dargestellte Lösung, ergab beim Verdampfen, dass 1 Thl. dieser Kieselsäure 7700 Thle. Wasser zur Lösung bedurfte, und es zeigte sich auf gleiche Weise, dass 11000 Thle. kalte Salzsäure von 1,115 specif. Gew. und 5500 Thle. kochende Säure 1 Thl. Kieselsäure auflösen (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 82, S. 119).

Zu Seite 614. Erhitzt man eine Lösung von Kieselsäure in sehr verdünnter Salzsäure oder kohlensäurehaltigem Wasser, in einer Glasröhre eingeschlossen, auf 200 bis 300° C., so erhält man mikroskopische Krystalle von Bergkrystall (Senarmont, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 80, S, 214).

Zur Darstellung einer wässerigen Lösung der Kieselsäure hat Kühn die folgende Anleitung gegeben.

Man verdünnt eine Lösung von kieselsaurem Kali (Wasserglas) so weit, dass sie höchstens 3 Proc. Kieselsäure enthält, versetzt dieselbe bei

gewöhnlicher Zimmertemperatur, unter heftigem Umrühren, möglichst rasch mit Salzsäure von 1,10 bis 1,18 specif. Gew. und stumpft hierauf die freie Säure, bis auf eine geringe Spur, behutsam mit einer Lösung des kieselsauren Alkalis ab. Sobald sich die Abstumpfung der Sättigung nähert, wird die Flüssigkeit schwach milchicht und gelbroth opalisirend, was als Anhaltspunkt dienen kann. Noch besser ist es indess, die Abstumpfung nicht bis zum Opalisiren zu treiben.

Die schwach opalisirende oder klare Flüssigkeit wird langsam bis auf höchstens 25° R. erwärmt und dabei in ununterbrochener Bewegung erhalten, wo dann in der Regel schon im Laufe der ersten halben Stunde Gerinnung eintritt. Die gebildete ungemein lockere Gallerte wird sogleich in einen Verdrängungsapparat gebracht, welcher aus einem, an beiden Seiten offenen Glascylinder besteht, dessen untere Oeffnung mit einem Stücke lockeren Zeuges überbunden ist, und darin ohne Unterbrechung und so, dass sie immer mit Flüssigkeit bedeckt ist, mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sie lässt sich so leicht von den löslichen Salzen völlig befreien.

Wird diese Gallerte dann, mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, in einem Kolben, unter Ersetzung des verdunstenden Wassers anhaltend (12 bis 16 Stunden) gekocht, so löst sie sich, bis auf einige kleine Partieen, welche cohärenter geworden sind. Die Lösung wird dann von dem Bodensatze abgegossen und kann nunmehr durch Einkochen in einem Kolben concentrirt werden. Sie lässt sich so auf 6 und mehr Procente Kieselsäuregehalt bringen und ist, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt, keiner Veränderung unterworfen.

Die Lösung ist noch bei 5 bis 6 Proc. Gehalt vollkommen flüssig und filtrirbar. Sie ist, je nach ihrer Concentration, stärker oder schwächer milchweiss, mit gelbrother Farbe opalisirend, klar, was wohl andeutet, dass sich die Kieselsäure darin in einem Mittelzustande zwischen Suspension und wirklicher Lösung befindet.

Soll dieselbe weiter concentrirt werden, so geschieht dies am besten unter einer Glocke über Schwefelsäure oder im Vacuo. Auf diese Weise lässt sie sich auf 10 und mehr Procente Gehalt bringen. Schon bei 10 Procent Gehalt ist sie von dicklich öliger Consistenz, sie wird aber auf Zusatz von Wasser wieder vollkommen dünnflüssig.

Alkohol bringt in 5procentiger Lösung eine theilweise Fällung der Kieselsäure als sehr zartes, lange in der Flüssigkeit schwebendes Pulver hervor.

Durch reichlichen Zusatz von Schwefelsäure wird die Lösung coagulirt. Frost scheidet die Kieselsäure als amorphes Pulver aus. Diese Ausscheidungen sind nicht mehr löslich in Wasser.

Die Lösung röthet nicht Lackmustinctur und schmeckt etwas adstringirend.

Langsam verdunstet, verdickt sie sich immer mehr, und zuletzt bleibt Kieselsäurehydrat von opalartigem Ansehen aber ausserordentlich grosser

Porosität zurück. Dies Hydrat schwimmt Anfangs auf Wasser, saugt sich aber bald voll, indem es klar wird und untersinkt. Es ist unlöslich in Wasser. Schwach geglüht, wird es dichter und dem Opal in hohem Grade ähnlich, aber wasserfrei; in starker Glühhitze verliert es seinen Zusammenhang, wird weiss und undurchsichtig.

Noch schneller als Wasser löst ammoniakalisches Wasser die Kieselsäuregallerte, aber bei anhaltendem Kochen scheint das Ammoniak wegzugehen

Die Hauptbedingung zur Sicherung des Erfolgs bei der Darstellung der Kieselsäure-Lösung ist: dass die Kieselsäuregallerte stets in dem äusserst lockeren Zustande erhalten wird, dass man das Zusammenziehen, Dichterwerden, derselben auf das Sorgfältigste vermeidet, was geschieht, wenn man genau so wie angegeben, arbeitet (Journal für praktische Chemie, Bd. 59, S. 1).

Die durch Zersetzung des Schwefelkiesels in Wasser erhaltene Lösung (siehe Schwefelkiesel) hat bisweilen grosse Beständigkeit, man kann sie, wenn verdünnt, monatelang aufbewahren, ohne dass sich Kieselsäure ausscheidet, aber sie gelatinirt beim Abdampfen, beim Erhitzen oder auf Zusatz von alkalischen Salzen. Im Vacuo verdampft, hinterlässt sie einen glasigen Rückstand von Hydrat das unlöslich ist in Wasser. Formel: HO, SiO_3 (Fremy). Dies Hydrat ist sehr hart, so dass es Glas ritzt, porös, decrepitirt in Wasser, indem dies in die Poren eindringt. Bisweilen wird ein Hydrat mit nur halb so viel Wasser erhalten, dessen Wassergehalt dem des Opals nahe kommt.

Zu Seite 615. Fremy hat die natürliche wasserhaltige Kieselsäure untersucht. Hyalith enthält 1,5 Proc. Wasser und ist nicht in Kalilauge löslich; *Silex pyromaque*, eine besondere Varietät von Quarz, enthält 1,2 Proc. Wasser und löst sich nur in ganz concentrirter Kalilauge. Der Wassergehalt des ungarischen edlen Opals betrug 8,1 Proc., der eines anderen edlen Opals 6,3 Proc.; der Wassergehalt des glasigen Geyserits betrug 7,6, der des porösen undurchsichtigen Geyserits 12,1 Proc. Resinit von Guadeloupe enthielt 7,6 Proc. Wasser. Die Hydrate halten das Wasser noch bei 140° C. zurück.

Schwefelkiesel. Zu Seite 630. Nach Fremy entsteht Schwefelkiesel, wenn man vollkommen trocknen Schwefelkohlenstoff in Dampfform bei der höchsten Temperatur, welche durch ein Gemenge von Coaks und Kohle hervorgebracht werden kann, über ein inniges Gemenge von künstlich bereiteter Kieselsäure und Kohle leitet, das sich in einem Porzellanrohre befindet. Die Kieselsäure wird mit Russ und Oel zu Kugeln geformt und diese werden rothgeglüht. Der Schwefelkiesel legt sich in dem kälteren Theile der Röhre in langen, weissen, seidenglänzenden, asbestähnlichen Nadeln an, die auch oft die Kugeln überziehen.

Nach der Darstellung muss das Product sogleich in Glasröhren eingeschmolzen werden, da es an der Luft leicht zersetzt wird. Die entstehende

Kieselsäure behält dabei die Form des Schwefelkiesels. Mit Wasser giebt der Schwefelkiesel, unter Entweichen von Schwefelwasserstoffgas, eine vollkommen klare Lösung, was das Zeichen der Reinheit ist. War der Schwefelkohlenstoff nicht völlig trocken, so sind Krystalle von Kieselsäure beigemengt, welche zurückbleiben. In einem Gasstrome ist das Sulfuret flüchtig, von Wasserdampf wird es zersetzt unter Bildung von krystallisirter Kieselsäure, welche sich indess nicht im Quarzzustande befindet, sondern löslich ist in verdünnter Kalilauge. Salpetersäure zersetzt den Schwefelkiesel lebhaft, es gehen Schwefelsäure und Kieselsäure in Lösung und Schwefel scheidet sich aus. Mit Alkohol und Aether giebt er organische schwefelhaltige Producte (*Annales de chimie et de physique*, Bd. 38, S. 314).

Kohlenstoff.

Kohle. Zu Seite 652. Violette hat die Untersuchungen über Verkohlung und Kohle fortgesetzt (*Annales de Chimie*, Bd. 39, S. 291. Dingler's polyt. Journ. Bd. 129, S. 42. Auszug: Journ. für prakt. Chemie, Bd. 59, S. 332). Die Resultate, welche zum Theil schon Bekanntes bestätigen und genauer feststellen, lassen sich im Allgemeinen wie folgt zusammenfassen.

Die verschiedenen Holzarten, bei gleicher Temperatur verkohlt, geben nicht gleiche Mengen Kohle. Die Ausbeute an Kohle, welche bei 72 Holzarten von 30 bis 45 Proc. schwankte, ist also nach der Natur des Holzes verschieden.

Die Kohlen der verschiedenen Holzarten bei gleicher Temperatur dargestellt, haben nicht gleiche Zusammensetzung. Bei der Analyse von 72 Kohlenarten differirte der Gehalt an Kohlenstoff um 15 Proc. Die Zusammensetzung der Kohle hängt also nicht allein von der Temperatur, sondern auch von der Natur des Holzes ab.

In demselben Baume sind die näheren Bestandtheile ungleich vertheilt, was namentlich in Bezug auf Asche interessant ist.

Die Kohle absorbirt in feuchter Luft um so weniger Wasser, bei je höherer Temperatur sie dargestellt ist, z. B.:

Kohle, bereitet	absorbirt Wasser
bei 150°	21 Proc.
„ 250	7 „
„ 350	6 „
„ 430	4 „
„ 1500	2 „

Kohlen in Pulverform absorbiren doppelt so viel Wasser als in Stücken.

Die Wärmeleitungsfähigkeit wächst mit der Temperatur der Verkohlung. Bei Kohlen, zwischen 150 bis 300 bereitet, ist sie schwach

und ziemlich constant, bei höherer Temperatur dargestellt, nimmt sie rasch zu und erreicht einen Werth = $^2/_3$ der des Eisens.

Die Leitungsfähigkeit für Elektricität wächst mit der Temperatur. Die bei 1500° bereitete Kohle leitet Elektricität viel besser als Graphit aus den Leuchtgasretorten.

Die Dichtigkeit aller in Pulver verwandelten Holzarten ist dieselbe und grösser als die des Wassers, ohngefähr 1,520. Selbst Korkholz ist schwerer als Wasser.

Die Dichtigkeit der Holzkohlen ist nach der Temperatur der Verkohlung verschieden. Sie nimmt von 1,507 bis 1,402 ab; bei Kohlen, welche zwischen 150 und 270° bereitet werden; sie wächst von 1,402 bis 1,500 bei Kohlen zwischen 270 und 350 bereitet; sie nimmt auch noch zu bei den zwischen 350 und 1500 dargestellten Kohlen und erreicht dabei den höchsten Werth 2,002.

Die Kohlen, nachdem sie angezündet sind, bleiben um so kürzere Zeit im Glühen, bei je höherer Temperatur sie bereitet waren.

Die der Hitze ausgesetzten Kohlen entzünden sich von selbst bei verschiedenen Temperaturen.

Die brennbarste Kohle ist die des Weidenschwamms; sie entzündet sich bei 300°C. Die Kohle aller anderen Holzarten, bei 300° bereitet, entzünden sich bei 360 bis 380° je nach der Natur des Holzes; um so früher, je leichter das Holz.

Die bei steigender Temperatur bereiteten Kohlen derselben Holzart entzünden sich um so schwieriger von selbst, bei je höherer Temperatur sie bereitet sind, z. B.:

Kohle, bereitet	entzündet sich
bei 250 — 280°	bei 340 — 360°
„ 292 — 350	„ 360 — 370
„ 432	„ 400
„ 1000—1500	„ 600 — 800
„ Schmelzpunkt des Platins	„ 1250.

Ueber das Verhalten der Kohlen beim Erhitzen mit Salpeter und Schwefel siehe bei Schiesspulver in den Nachträgen zur zweiten Abtheilung dieses Bandes.

Schweres Kohlenwasserstoffgas. Zu Seite 706. Magnus hat über ein interessantes Verhalten des Gases, das zugleich in Bezug auf die Entstehung von Theer wichtig ist, Mittheilungen gemacht. Leitet man nämlich das Gas durch eine glühende Glasröhre, so erhält es den Geruch von Steinkohlentheer. Es zerfällt nämlich in leichtes Kohlenwasserstoffgas und Theer. Der Theer hat annähernd die Zusammensetzung des Naphtalins, so dass er also ein Gemisch verschiedener, mit Naphtalin isomerer Kohlenwasserstoffe ist. Nimmt man an, dass das schwere Kohlenwasserstoffgas in leichtes Kohlenwasserstoffgas und Naph-

talin zerfällt, so sind 8 Vol. erforderlich, um 6 Vol. leichtes Kohlenwasserstoffgas und 1 Vol.-Atom Naphtalin zu geben:

6 Vol. leichtes Kohlenwasserstoffgas	3 C 6 H
1 Vol.-Atom Naphtalin	5 C 2 H
8 Vol. schweres Kohlenwasserstoffgas	8 C 8 H.

Es müssen hiernach 75 Proc. vom Volumen des Gases an leichtem Kohlenwasserstoffgase zurückbleiben. Versuche ergaben 80 Proc., aber es war auch nicht alles Gas zersetzt, und es war etwas davon in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt (Pogg. Annalen, Bd. 90, S. 1. Pharm. Centralbl. 1853, S. 597).

Heizmaterialien und Leuchtmaterialien. Ueber Wasserstoffgas zur Heizung und Beleuchtung, siehe Schubarth im Pharm. Centralbl. 1853, S. 282.

Zu Seite 745. Ein Bericht über Holzgas, von Fehling, findet sich in Dingler's Polyt. Journal, Bd. 127, S. 154.

Holzgas zeigte in ungereinigtem und gereinigtem Zustande die folgende Zusammensetzung:

	ungereinigt	gereinigt
Schweres Kohlenwasserstoffgas	7,93	10,57
Leichtes Kohlenwasserstoffgas	25,32	33,76
Kohlenoxydgas	28,21	37,62
Wasserstoffgas	13,51	18,05
Kohlensäuregas	25,01	—

Sogenanntes Schwefelcyan. Zu Seite 845. Völkel bestätigt, dass beim Kochen des gelben Körpers mit Wasser geringe Mengen von Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff und einem gelben, in Wasser löslichen, schwefelhaltigen Körpers entstehen und fand, dass dasselbe dann die von Jamieson angegebene Zusammensetzung hat. Es zeigte sich aber, dass der Sauerstoffgehalt beim Kochen zunahm, und er vermuthete deshalb, dass der Sauerstoff von aufgenommenem Wasser herrühre. Er löste den gelben Körper in concentrirter Schwefelsäure, fällte ihn aus der Lösung durch Wasser, kochte ihn, nach dem Aussüssen mit kaltem Wasser, mit absolutem Alkohol und fand ihn nun in der That frei von Sauerstoff.

Die Analysen ergaben 20,3 Proc. Kohlenstoff und 0,90 Wasserstoff, woraus er die Formel: $C_4 N_2 H S_4$ berechnet, mit welcher die Analysen von Laurent und Gerhardt nahe übereinstimmen.

Die Formel: $C_4 N_2 H S_4$ weicht von der von Jamieson gefundenen: $C_4 N_2 H_2 O S_4$ nur um 1 Aeq. Wasser ab, welches der gelbe Körper demnach beim Kochen mit Wasser aufnimmt. Von der Formel für 2 Aeq. Rhodanwasserstoffsäure: $C_4 N_2 H_2 S_4$ unterscheidet sich die Formel nur durch 1 Aeq. Wasserstoff. Da nun bei dem Einleiten von Chlor

in eine Auflösung von Rhodankalium diese sogleich sauer wird und sich also Rhodanwasserstoffsäure bildet, so wird es wahrscheinlich, dass der gelbe Körper aus dieser, durch Verlust von Wasserstoff entsteht (Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 89, Seite 125).

Ozon.

Zu Seite 868. Eine neue interessante Untersuchung über das Ozon ist von Baumert angestellt worden (Pogg. Annal. Bd. 89, Seite 38). Nach derselben ist das durch Elektrolyse erhaltene Ozon eine Oxydationsstufe des Wasserstoffs und zwar HO_3. Das Vorhandensein von Wasserstoff in dem Ozon wurde auf folgende Weise erkannt. Das bei der Elektrolyse erhaltene, riechende Sauerstoffgas wurde, nachdem es auf das Sorgfältigste getrocknet war, durch eine enge und lange Glasröhre geleitet, welche im Inneren mit einem hauchartigen Anfluge von wasserfreier Phosphorsäure überzogen war. Der Anflug blieb unverändert, so lange die Röhre nicht erhitzt wurde, aber als Baumert die Röhre in der Mitte erhitzte und so das Ozon zerstörte, verschwand der Anflug jenseits der erhitzten Stelle, weil die wasserfreie Säure von dem entstandenen Wasser aufgelöst wurde.

Zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung des Ozons wurde das getrocknete ozonhaltige Sauerstoffgas durch zwei Kugelapparate geleitet, von denen der erste eine concentrirte Lösung von Jodkalium, der zweite concentrirte Schwefelsäure enthielt. Das Ozon zersetzt das Jodkalium unter Abscheidung von Jod, dessen Menge — nachdem die Lösung mit Salzsäure versetzt war, um das Jod aus gleichzeitig entstandenen jodsaurem Kali und Jodkalium frei zu machen — durch eine titrirte Lösung von schwefliger Säure nach dem Verfahren von Bunsen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 86, S. 265) gefunden wurde. Aus der Menge des so gefundenen freien Jods wurde die Menge des Sauerstoffs berechnet, welche zu mehr als 1 Aeq. mit 1 Aeq. Wasserstoff verbunden war; die Menge des Ozons ergab sich aus der Gewichtszunahme der beiden Kugelapparate. Die Differenz zwischen dieser Gewichtszunahme und der berechneten Menge Sauerstoff ist Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser, ist nämlich das Wasser, welches durch Zersetzung des Ozons entstanden ist.

Baumert fand so bei zwei Versuchen, bei denen die Gesammtmenge des Ozons 13 bis 15 Milligramme betrug:

Wasserstoff	4,34	3,76
Sauerstoff	95,66	96,24
	100,00	100,00.

und berechnet daraus die obige Formel HO_3, welche 4 Wasserstoff und 96 Sauerstoff fordert.

Die Menge des Ozons, welche sich bei der Elektrolyse des Wassers

dem Sauerstoffgase beimischt, ist immer höchst gering. Baumert musste bei den Versuchen 700 bis 800 Litr. Gas entwickeln, um die angegebene kleine Menge von Ozon zu erhalten. Am stärksten riechend war das Gas, wenn es aus Wasser entwickelt wurde, dem schwefelsäurehaltige Chromsäure zugesetzt war. Dies Gas giebt mit Ammoniak starke Nebel von salpetersaurem Ammon und zerstört Röhren aus vulcanisirtem Kautschuk von 1 Linie Dicke in wenigen Minuten. Daher musste bei Baumert's Versuchen der ganze Apparat aus Glas bestehen; die Röhren wurden eingeschliffen oder zusammengeschmolzen.

Baumert bestätigt auch, dass vollkommen trocknes Sauerstoffgas, wenn man anhaltend elektrische Funken durch dasselbe gehen lässt, den Geruch nach Ozon erhält und die Wirkungen des Ozons besitzt. Nach ihm wird der Sauerstoff durch elektrische Funken in einen allotropischen Zustand übergeführt, in welchem er bei gewöhnlicher Temperatur ein stärkeres Vereinigungsstreben besitzt als Chlor. Kommt elektrisirter Sauerstoff mit feuchter Luft zusammen, so oxydirt er das Wasser zu HO_3, das ist zu Ozon, welches sich durch den Geruch und seine Wirkungen zu erkennen giebt. Der elektrisirte Sauerstoff ist also nicht selbst ozonhaltig oder ozonisirt, sondern er veranlasst nur die Entstehung von Ozon. Bei der Elektrolyse des Wassers wird daher wahrscheinlich ebenfalls ein kleiner Theil des Sauerstoffs activ und veranlasst dadurch das Auftreten von Ozon. Der Umstand, dass stets nur ein sehr kleiner Theil des Sauerstoffs beim Elektrisiren activ wird, ist gerade nicht auffallend, da sich Aehnliches nicht selten findet. Reines actives Sauerstoffgas würde sicher durch elektrische Funken zum Theil inactiv werden, in Folge der hohen Temperatur der Funken.

Für die Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 89, S. 257) ist von Schönbein das Wissenswertheste über Ozon zusammengestellt worden. Zur Vervollständigung des im Lehrbuche Mitgetheilten, mag das Folgende dienen.

Nach Schönbein scheint der ozonisirte Sauerstoff mit Jod, Brom und Chlor Verbindungen einzugehen, ähnlich denen, wie sie diese Salzbilder unter einander eingehen.

Der Stickstoff lässt sich wirklich durch Ozon zu Salpetersäure oxydiren, denn wird mit Stickstoff gemengter ozonisirter Sauerstoff, z. B. durch Phosphor stark ozonisirte Luft, mit alkalischen Flüssigkeiten geschüttelt, so entstehen Salpetersäure-Salze. Schönbein hat einige Grammen Kalisalpeter auf diese Weise dargestellt. Für die Salpeterbildung von grosser Wichtigkeit!

Spiegelnde Arsenflecken verschwinden in ozonhaltiger Luft sehr schnell, während Antimonflecken weit langsamer oxydirt werden.

Ozonhaltige Luft giebt mit Jodkalium nicht unmittelbar jodsaures Kali, es entsteht zuerst, unter Abscheidung von Jod, Kaliumsuperoxyd.

Schönbein fand, dass 1 Grm. Phosphor 0,430 Grm. Sauerstoff zu ozonisiren vermöge, abgesehen von der Menge ozonisirten Sauerstoffs,

die den Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt (1,25 Grm.). Es wurde nämlich 0,1 Grm. Phosphor mit einer titrirten Indigolösung (Seite 874) in einer geräumigen lufthaltigen Kochflasche auf 58° erwärmt und unter Lufterneuerung so lange geschüttelt, bis aller Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt war. Es wurden 430 Grm. Indigolösung zerstört, entsprechend 0,043 Milligramme ozonisirtem Sauerstoff. Auf gleiche Weise wurde gefunden, dass die atmosphärische Luft durch Phosphor so stark mit ozonisirtem Sauerstoff beladen werden kann, dass sie $^1/_{1300}$ dieses oxydirenden Agens enthält.

Nachträgliche Berichtigungen zur ersten Abtheilung des zweiten Bandes.

Seite		Zeile					
Seite XXXIV	(Einleitung):						das Aequivalent für Kalium soll heissen 39,12 oder 489.
„ XXXV	„						sind die Metalle Donarium und Pelopium, als nicht existirend, zu streichen.
„ 41	Zeile	9	von	oben	lies	statt	Bd. 22 und Bd. 23: Bd 52 und Bd. 53.
„ 138	„	18	„	„	„	„	In 1000: In 100.
„ 142	„	11	„	„	„	„	Stickstoffgases: Stickstoffoxydgases.
„ 143	„	12	„	„	„	„	oder· und.
„ 180	„	16	„	unten	„	„	Gase· Glanze.
„ 200	„	10	„	oben	„	„	aus: vor.
„ 252	„	10	„	„	„	„	der: den.
„ 252	„	8	„	unten	„	„	Schwefelsäuregases: Schwefligsäuregases.
„ 293	„	17	„	oben	„	„	SO_2NO_2 oder SO_2NO_2 : SO_2⌒NO_2 oder SO_2NO_2.
„ 303	„	20	„	unten	„	„	8,9225: 3,9225.
„ 319	„	4	„	„	„	„	Bei: Beide.
„ 455	„	18	„	„	„	„	PO_5 : PCl_5.
„ 458	„	6	„	oben	„	„	$C_4O_2O_2$: $C_4H_2O_2$.
„ 494	„	6	„	„	setze hinter:		Gewichts das Wort Kohle.
„ 629	„	22	„	„	lies statt		weit: weiter.
„ 641	„	6	„	unten	„	„	3^3 : 3^2.
„ 680	„	19	„	oben	„	„	26· 76.
„ 691	„	21	„	„	„	„	165 Gran: 115 Gran und statt 10 Grm.: 7 Grm.
„ 699	„	11	„	unten	„	„	Kohlenwasserstoff: Kohlenstoff.
„ 703	„	9	„	oben	„	„	Kohlenstoff: Kohlenwasserstoff.
„ 708	„	15	„	unten	„	„	100 Vol. (Kohlensäure): 200 Vol.
„ 709	„	14	„	oben	„	„	alle: allen u. statt Chlor: Kohlenstoff.

Fortsetzung der Nachträge

zur

ersten Abtheilung des zweiten Bandes.

Sauerstoff und Ozon.

Zu Seite 42, 808 und 892. A. Houzeau hat die interessante Entdeckung gemacht, dass der Sauerstoff, welcher aus Bariumsuperoxyd durch concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wird, ganz andere Eigenschaften hat, als der nach den gewöhnlichen Verfahrungsweisen dargestellte Sauerstoff, nämlich im höchsten Grade activ ist, das heisst, begabt ist mit dem ausserordentlichsten Vereinigungsstreben schon bei gewöhnlicher Temperatur (Pogg. Annalen, Bd. 95, S. 484).

Man bringt, zur Bereitung dieses activen Sauerstoffs, die concentrirte reine Schwefelsäure in einen kleinen Kolben, schüttet das Bariumsuperoxyd, in kleinen Stücken, dazu und verschliesst den Kolben rasch mit einem Korke, durch welchen ein Gasleitungsrohr hindurchgeht. Die Gasentwickelung lässt nicht lange auf sich warten und wird um so rascher, je mehr sich das saure Gemisch erwärmt. Es ist bisweilen nothwendig, die Reaction durch Eintauchen des Kolbens in ein bis auf 50 oder 60° C. erwärmtes Wasserbad zu befördern, während es anderseits zuweilen unerlässlich sein kann, die Reaction durch Anwendung von kaltem Wasser zu mässigen. Das Gas wird über Wasser aufgefangen.

Der active Sauerstoff ist ein farbloses Gas von starkem Geruche. Er muss mit Vorsicht eingeathmet werden, erregt nämlich, in zu grosser Menge eingeathmet, Uebelkeit, selbst Erbrechen. Auch wird sein Geruch, der anfangs nichts Abstossendes hat, unerträglich, wenn man ihn oft einzieht. Sein Geschmack erinnert etwas an den des Hummers.

Die kräftig oxydirenden Wirkungen des activen Sauerstoffs sind die, welche wir am Ozon kennen. Er oxydirt bei Gegenwart von Wasser alle Metalle, selbst Silber, verwandelt Ammoniak in salpetersaures Ammoniak, was man an der Nebelbildung wahrnehmen kann, wenn man einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab in denselben bringt, macht aus Salzsäure Chlor frei, enzündet das im gewöhnlichen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas, entfärbt Lackmus u. s. w.

Bis auf 70°C. erhitzt oder dem Sonnenlichte ausgesetzt, verliert der active Sauerstoff alle seine ihn auszeichnenden Eigenschaften. Daraus ergiebt sich, weshalb man den Sauerstoff bei dem gewöhnlichen Verfahren der Darstellung, wo höhere Temperatur angewandt werden muss, inactiv erhält.

Houzeau nennt den activen Sauerstoff, Sauerstoff im Entstehungszustande (*oxygène naissant*), aber Poggendorff macht schon auf das Unpassende dieser Benennung aufmerksam und gebraucht die Bezeichnung activen Sauerstoff. Der gewöhnliche inactive Sauerstoff ist der durch höhere Temperatur veränderte Sauerstoff. Mit Schönbein nimmt Houzeau in den Superoxyden und ähnlichen, kräftig oxydirenden Körpern einen Theil des Sauerstoffs, nämlich den, welcher leicht zu Oxydationen abgegeben wird, activ an. Richtiger hätte er aber wohl, umgekehrt, von seinen Versuchen ableiten sollen, dass eine solche Annahme unnöthig ist. Man kann sagen, derjenige Sauerstoff, welcher bei niederer Temperatur aus Verbindungen frei wird, ist activ, dass heisst, ist unveränderter Sauerstoff. Sauerstoff im *status nascens* ist Sauerstoff, dessen active Wirkung noch nicht durch eine höhere Temperatur vernichtet ist.

Uebrigens ist noch zu erforschen, worin der active Sauerstoff Houzeau's verschieden ist von dem Ozon Schönbein's und dem Wasserstoffsuperoxyde Baumert's, und ob er überhaupt von beiden verschieden. Der durch Elektrolyse erhaltene Sauerstoff muss, wie aus Houzeau's Entdeckung folgt, activ sein, und da der active Sauerstoff so kräftig oxydirend wirkt, so kann er leicht das Wasser in das Baumert'sche oxydirte Wasser umwandeln. Ein neues Feld der Untersuchung für den geistreichen Schönbein!

Wasserstoff.

Zu Seite 84. Nach Osann befindet sich das durch Elektrolyse aus Kalilauge abgeschiedene Wasserstoffgas in einem activen Zustande. Er wirkt kräftig reducirend, scheidet z. B. aus einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd Silber ab, und veranlasst die Entstehung von Berlinerblau beim Einleiten in eine gemischte Lösung von rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorid. Osann nennt es Ozonwasserstoff (Pogg. Annalen, Bd. 95, S. 311).

Chlor.

Chlorstickstoff. Zu Seite 426. Gladstone fand für den Chlorstickstoff die Formel: N_2HCl_5. Schreibt man dieselbe: $NHCl_2$, NCl_3, so zeigt sie eine Verbindung von Chlorimid mit Chlorstickstoff (Journ. für prakt. Chem. Bd. 64, S. 85).

Brom.

Zu Seite 444. Mohr hat die indirecte Bestimmung des Broms wesentlich verbessert (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 93, S. 76). Man giebt die, Bromür und Chlorür enthaltende Flüssigkeit in die Lösung einer gewogenen Menge Silbers, welche ausreicht, alles Brom und einen Theil des Chlors zu fällen, lässt das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrühren stehen, sammelt den Niederschlag und bestimmt sein Gewicht. Da man das Gewicht des in dem Niederschlage enthaltenen Silbers kennt, so hat man die nöthigen Data zur Berechnung des Bromgehalts.

Z. B. es wurden 20 Grm. einer Mutterlauge, verdünnt, mit einer Lösung von 3 Grm. reinem Silber in Salpetersäure vermischt.

Der erhaltene Niederschlag wog 4,057 Grm. Wäre er reines Chlorsilber gewesen, so hätte er von 3 Grm. Silber nur 3,9849 Grm. betragen können.

Die Differenz beträgt 0,0721 Grm. Diese mit 1,796 multiplicirt (S. 443), ergiebt 0,1294916 Grm. Brom in 20 Grm. Mutterlauge, also 0,647458 Proc. Brom.

Aus der vom Niederschlage abgegangenen Flüssigkeit wurde durch überschüssiges Silber der übrige Chlorgehalt gefällt. Es wurden erhalten 12,759 Grm. Chlorsilber = 3,1622 Chlor. In dem ersten Niederschlage ist der Gehalt an Chlor und Brom 4,057 — 3 = 1,057 Grm. Davon kommt auf Brom 0,1294916 Grm., bleibt also für Chlor 0,9275 Grm. Diese zu 3,1622 Grm. Chlor addirt, giebt die Gesammtmenge des Chlors 4,0897 Grm. = 20,448 Proc.

Mohr sammelt die Niederschläge nicht auf einem Filter, sondern wäscht sie durch Decanthiren und Abheben aus.

Man kann auch das Silber in titrirter Lösung anwenden, die Brom und Chlor enthaltende Flüssigkeit ganz ausfällen und das Gewicht der Niederschläge bestimmen. Man hat dann ebenfalls alle Data zur Berechnung. Die Silberlösung kann eine sogenannte Zehendlösung sein, das heisst, eine Lösung, welche im Liter $^1/_{10}$ Aeq. Silber enthält. Man erhält sie durch Auflösen von 10,8 Grm. Silber oder 17 Grm. salpetersaurem Silberoxyd zu 1 Liter Lösung.

Z. B. 5 CC. der Mutterlauge = 6,6975 Grm. wurden nach und nach unter Umschütteln und Erwärmen mit der Silberlösung versetzt, bis

der letzte Tropfen nicht mehr einen Niederschlag bewirkte. Es wurden 140 C C. verbraucht, entsprechend 1,512 Grm. Silber und 2,0083 Chlorsilber. Der Niederschlag wog 2,033 Grm. Die Differenz 0,0247, multiplicirt mit 1,796, giebt 0,0443612 Grm. Brom, also 0,662 Proc.

Wird die bromhaltige Flüssigkeit mit Braunstein und Salzsäure destillirt, bis nicht mehr Brom übergeht und das Uebergehende in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit aufgefangen, so resultirt natürlich eine an Brom weit reichere Flüssigkeit, in welcher man, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden, das Brom nach der einen oder anderen der eben beschriebenen Methoden bestimmen kann.

Z. B. 200 CC. der Mutterlauge = 267,9 Grm. wurden mit Braunstein und Salzsäure in Ammoniakflüssigkeit destillirt, das Destillat angesäuert und zu 1 Liter verdünnt.

100 CC. dieser Lösung erforderten zur Fällung 36,4 CC. Silberlösung. Das Gewicht des Niederschlags betrug 0,625 Grm. Da jeder CC. Silberlösung $^1/_{10000}$ Aeq. oder 0,01434 Grm. Chlorsilber ist, so sind 34,4 CC. = 0,52218 Grm. Chlorsilber. Diese von 0,625 Grm. abgezogen, ergiebt als Differenz: 0,10282 Grm. und diese mit 1,796 multiplicirt, ergiebt 0,18466472 Grm. als den zehnten Theil des Bromgehalts im ganzen Liter. Das Liter enthält also 1,8466472 Grm Brom, von 267,9 Grm. Mutterlauge = 0,689 Proc.

Jod.

Jodstickstoff, Jodimid? Zu Seite 475 und 877. Gladstone hat seine frühere Formel für den, durch geistige Ammoniakflüssigkeit aus geistiger Jodlösung erhaltenen, mit Wasser ausgewaschenen sogenannten Jodstickstoff durch eine neue Analyse bestätigt. Durch Verdreifachung der Formel: NHJ_2 (Jodimid) kommt man zu der, den Bunsen'schen Formeln analogen Formel: $H_3N, 2NJ_3$, welche eine Verbindung von Ammoniak mit Jodstickstoff anzeigt, die zwischen den beiden von Bunsen erhaltenen Verbindungen liegt (I. S. 877). Als Gladstone den Jodstickstoff, wie Bunsen, mit Hülfe von absolutem Alkohol, bei gänzlichem Ausschluss von Wasser darstellte, ergab derselbe bei der Analyse gleichfalls die obige Zusammensetzung (Journal für praktische Chemie, Bd. 64, S. 83).

Chlorjod. Zu Seite 476. — Das flüssige Jodchlorür: JCl, wird auch erhalten durch Behandeln des Jods mit concentrirtem Königswasser, Schütteln der verdünnten Lösung mit Aether, Waschen der Aetherlösung mit Wasser und Verdampfenlassen derselben, wo das Chlorjod zurückbleibt (Bunsen). Nach Trappe ist es nicht unzersetzt löslich in Wasser.

Wird Jod in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzt und dann ein rascher Strom trocknen Chlorgases in den Joddampf geleitet, so findet

man, nach dem Erkalten, in der Vorlage, als welche ein Stöpselglas dienen kann, ein Chlorjod in schönen rothbraunen Krystallen. Um dasselbe sicher zu erhalten, muss die Retorte hinreichend erwärmt werden, der Strom Chlorgas ein lebhafter sein, und darf dieser nicht länger andauern, wenn das Jod aus der Retorte verschwunden ist. Der obere Theil der Retorte, der Hals derselben und die Vorlage müssen während der Operation von einem dicken rothbraunen Dampf erfüllt sein.

Dies braune starre Chlorjod hat gleiche Zusammensetzung mit dem flüssigen, ist nämlich wie dies das Chlorür: JCl, also isomer mit dem flüssigen. Es krystallisirt in grossen oft zolllangen Prismen und in Tafeln von schön hyacinthrother Farbe. Die Krystalle sind undurchsichtig, glänzend. Es schmilzt bei 25° C., verflüchtigt sich sehr leicht und färbt organische Stoffe braun. Sein Geruch ist höchst unangenehm und reizend Weingeist und Aether löst es, von Wasser wird es zersetzt (Trappe, Journal für praktische Chemie, Bd. 63, S. 108).

Fluor.

Zu Seite 478 und II. Seite 403. G. Jenzsch fand einen Gehalt an Fluorcalcium in vielen von ihm untersuchten Kalkspathen und Arragoniten. Er meint, dass dieser Gehalt nicht von einer Einmengung herrühre, sondern zur Krystallsubstanz gehöre und dass durch denselben das Kalkspathrhomboëder stumpfer werde (Pogg. Annalen, Bd. 96, S. 145).

Phosphor.

Phosphorsäure. Zu Seite 557. Den zahlreichen Methoden der Scheidung der Phosphorsäure hat Weeren eine neue hinzugefügt (Pogg. Annalen, Bd. 95, S. 401). Wenn man zu einer Salpetersäure-Lösung der Alkalien und alkalischen Erden, welche Phosphorsäure enthält, eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd oder salpetersaurer Thonerde setzt, worin mindestens so viel der Basen enthalten ist, als zur Bindung der Phosphorsäure erfordert wird, die Lösung eindampft, den Rückstand so lange bei 160 bis 170° C. erhält, als noch Salpetersäuredämpfe entweichen, und ihn dann mit Wasser behandelt, so lösen sich Salpetersäure-Salze der Alkalien und alkalischen Erden, während phosphorsäurehaltiges Eisenoxyd und Thonerde ungelöst bleiben. Man ist also im Stande, auf diese Weise die Phosphorsäure von den Alkalien und alkalischen Erden auf Eisenoxyd und Thonerde zu übertragen. Keine Spur von Eisenoxyd und Thonerde geht in Lösung, weil die Salpetersäure-Salze dieser Basen schon unterhalb 160° C. zersetzt werden, nämlich die Salpetersäure vollständig entlassen. In der Flüssigkeit werden dann die Basen, in dem Rückstande wird die Phosphorsäure bestimmt.

Man sieht leicht, dass dies Verfahren auch angewandt werden kann,

wenn neben den Alkalien und alkalischen Erden zugleich Thonerde und Eisenoxyd vorhanden sind. Ist die Menge dieser Basen hinreichend gross, so kann ohne Weiteres eingedampft und erhitzt werden. In dem Rückstande von der Behandlung mit Wasser wird dann nicht allein die Phosphorsäure, sondern werden auch Thonerde und Eisenoxyd bestimmt, wie es Seite 551 gelehrt worden. Reicht die Menge des vorhandenen Eisenoxyds und der Thonerde zur Bindung der Phosphorsäure nicht aus, so wird der Lösung, vor dem Verdampfen, eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von bestimmtem Gehalte zugesetzt und später dies zugesetzte Eisenoxyd in Abrechnung gebracht.

Kommt Mangan in der Lösung vor, so bleibt dies bei dem phosphorsäurehaltigen Eisenoxyde und der Thonerde als Mangansuperoxyd zurück.

Die schwache Seite dieses Scheidungsverfahrens ist, dass es die absolute Abwesenheit von Salzsäure und Schwefelsäure erfordert, dass es also, so wie es beschrieben, z. B. nicht anwendbar ist für die Untersuchung der Pflanzenaschen und der Ackererden. Weeren hat indess das Verfahren auch für diesen Fall geeignet zu machen gesucht. Ich muss indess in dieser Beziehung auf die Abhandlung verweisen.

Kiesel.

Zu Seite 608. Durch Behandeln des Gussaluminiums (Bd. II. 2, S. 932) mit concentrirter siedender Salzsäure erhielt Deville einen Rückstand von Kiesel in glänzenden, metallischen Platten, den Platinfeilspähnen ähnlich. In diesem Zustande verhält sich der Kiesel zu gewöhnlichem Kiesel wie Graphit zur Kohle. Er leitet die Elektricität wie Graphit, kann in Sauerstoffgas zum Weissglühen erhitzt werden, ohne sich zu verändern, wird nicht von Flusssäure angegriffen, aber von einem Gemenge aus Flusssäure und Salpetersäure. Schmelzendes Kali löst ihn allmälig zu Kieselsäure (Journal für praktische Chemie, Bd. 63, S. 115).

Kohlenstoff.

Graphit. Zu Seite 644. Das beste Reinigungsmittel für Graphit, welcher nicht rein genug ist, um zu Bleistiften verarbeitet zu werden, ist, nach Runge, concentrirte Schwefelsäure. Man rührt in die Säure soviel Graphitpulver, dass ein dünner Brei entsteht; nach 24 Stunden wäscht man aus. Als Bindemittel pflegt Schellack genommen zu werden (in Weingeistlösung?).

Zu Seite 663. Auf die von den Gebrüdern Rogers beobachtete Thatsache, dass gepulverter Graphit, ja selbst Demant, durch Behandlung mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Kohlensäure verwandelt werden können (Seite 642), hat Brunner eine Me-

thode zur Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Körpern basirt (Pogg. Annal. Bd. 96, S. 379). Brunner fand nämlich, dass bei hinreichendem Ueberschusse an Chromsäure auf diese Weise wirklich aller Kohlenstoff der organischen Substanzen, selbst der Harze, als Kohlensäure erhalten wird. Die Concentration der Schwefelsäure muss nach der Natur der Substanzen verschieden sein; unlösliche und besonders sehr kohlenstoffreiche Substanzen, wie Steinkohle, Holzkohle, erfordern eine nur wenig verdünnte Säure, leicht lösliche und leicht zersetzbare, wie Zucker, organische Säuren, verlangen grössere Verdünnung, weil sonst die Einwirkung zu heftig ist und der Versuch nicht gut regulirt werden kann.

Als Anhaltspunkte mögen die folgenden Mischungen dienen:

0,805 Grm. Stärkemehl	0,515 Grm. Rohrzucker	0,820 Grm. Holz
6 „ chroms. Kali	5 „ chroms. Kali	7 „ chroms. Kali
5 CC. Schwefelsäure	10 CC. Schwefelsäure	10 CC. Schwefelsäure
5 „ Wasser.	15 „ Wasser.	10 „ Wasser.

0,3 Grm. Colophonium	0,218 Grm. Steinkohle	0,230 Grm. Lampenruss
6 „ chroms. Kali	5 „ chroms. Kali	5 „ chroms. Kali
15 CC. Schwefelsäure	15 CC. Schwefelsäure	18 CC. Schwefelsäure
5 „ Wasser.	5 „ Wasser.	3 „ Wasser.

Der zur Zersetzung der organischen Substanzen dienende Apparat ist eine kleine tubulirte Retorte von 60 bis 80 CC. Capacität. Der Hals derselben ist etwas nach aufwärts gerichtet, so dass die darin verdichtete Flüssigkeit wieder zurückfliessen kann und die Concentration des Inhalts der Retorte nicht merklich verändert wird.

An dem Halse der Retorte wird, mittelst einer Kautschukröhre, eine etwa 3 Fuss lange Glasröhre befestigt. Diese ist in der Mitte in einen stumpfen Winkel so gebogen, dass die Hälfte, welche der Retorte zugekehrt ist, die Richtung des Retortenhalses hat, gleichsam eine Verlängerung desselben bildet, die andere Hälfte horizontal liegt. Die letztere enthält Bimssteinstücken mit Schwefelsäure benetzt.

An dieser Röhre ist mittelst Kautschuk oder Kork die ohngefähr 30 Centimeter lange Absorptionsröhre befestigt, welche in der ersten, 2 Centimeter weiten Hälfte, mit Kalilauge zu einem zusammenballenden Pulver gelöschten Kalk, in der zweiten, engeren Hälfte, mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein enthält. In der Mitte der Röhre befindet sich, zur Trennung des Inhalts, ein lockerer Pfropf von Asbest (Brunner sagt Baumwolle) und auch an den beiden Enden der Röhren liegen solche Pfröpfe.

Die Absorptionsröhre ist mit einer absteigenden Glasröhre verbunden, welche in ein kleines zweihalsiges Fläschchen mit Kalkwasser taucht, während der zweite Hals des Fläschchens mit einem doppelt tubulirten Aspirator in Verbindung steht. Das Kalkwasser hat den Zweck, erkennen zu lassen, dass alle Kohlensäure in der Absorptionsröhre zu-

rückgehalten ist, und nach den hindurchgehenden Luftblasen den Gang der Operation zu reguliren. Der Aspirator, dessen zweite Tubulatur während der Operation offen bleibt, dient dazu, zuletzt Luft durch den Apparat zu ziehen, um alle Kohlensäure in die Absorptionsröhre zu bringen.

Es wird auf folgende Weise operirt. Nachdem man die gewogene organische Substanz mit der nöthigen Menge zweifach chromsauren Kalis in die Retorte gegeben und die erkaltete Mischung aus Schwefelsäure und Wasser nachgegossen hat, wird der Tubulus der Retorte mittelst eines Korkes geschlossen, durch welchen eine Glasröhre hindurchgeht, die in die Flüssigkeit der Retorte eintaucht und deren ausserhalb der Retorte befindliches Ende zu einer feinen, geschlossenen Spitze ausgezogen ist.

Bei manchen Substanzen tritt nun schon bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction ein, bei anderen muss diese erst durch Erwärmen der Retorte mit einer kleinen Spirituslampe hervorgerufen werden. Man leitet sie so, dass etwa alle 2 bis 1 Secunden eine Gasblase durch das Kalkwasser geht. Diese Gasblasen sind theils die durch Erwärmung ausgedehnte, theils die durch die Kohlensäure verdrängte Luft. Sollte die Gasentwickelung zu rasch werden, so kühlt man den Bauch der Retorte durch eine untergehaltene Schale mit kaltem Wasser ab. Gegen das Ende der Zersetzung erhitzt man die Flüssigkeit zum vollen Sieden und erhält sie 5 bis 10 Minuten darin. Es gelangt dabei keine Spur von Feuchtigkeit in die Absorptionsröhre.

Nach Beendigung des Siedens und nach Entfernung der Lampe wird sogleich die Spitze der in den Tubulus der Retorte befestigten Glasröhre abgebrochen, der offene Tubulus des Aspirators geschlossen und Wasser aus diesem abfliessen gelassen, mit der Schnelligkeit, dass etwa alle Secunden eine Luftblase durch das Kalkwasser geht.

Hierauf wird die vorher genau tarirte Absorptionsröhre gewogen, dieselbe dann nochmals an dem Apparate befestigt, die Spitze der Glasröhre im Tubulus mittelst des Löthrohrs zugeschmolzen, der Inhalt der Retorte nochmals zum Sieden erhitzt u. s. w. Hat die Absorptionsröhre nach diesem Controlversuche nicht mehr als 2 bis 3 Milligramm am Gewicht zugenommen, so kann die Arbeit als beendet angesehen werden, im anderen Falle müsste man das Kochen u. s. w. wiederholen, bis keine bemerkenswerthe Gewichtszunahme stattfindet.

Bei der Analyse einiger organischer Substanzen von bekanntem Kohlenstoffgehalte gab das Verfahren sehr genaue Resultate, bei anderen zeigte sich ein Minus von ohngefähr $^1/_2$ Proc. Kohlenstoff. Brunner meint, dass diese Kohlenstoffbestimmung als Controle bei Elementaranalysen dienen und in einzelnen Fällen auch von praktischem Nutzen sein könne.

Behandelt man Gusseisen nach diesem Verfahren, so wird erst bei Anwendung von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure (9 CC. Säure, 60 CC. Wasser) nur ein Theil des Kohlenstoffs in Kohlensäure

verwandelt, wahrscheinlich der gebundene Kohlenstoff. Man muss dann den Inhalt der Retorte in ein spitz zugehendes Glas spühlen, das Ungelöste sich absetzen lassen, die Lösung abgiessen, den Rückstand mit möglichst wenig Wasser wieder in die Retorte spühlen und nun mit chromsaurem Kali und nur wenig verdünnter Schwefelsäure (15 : 2) zersetzen.

Cyan.

Zu Seite 823. Von Liebig ist eine neue Säure entdeckt worden, welche zu der Knallsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Cyanursäure zu der Cyansäure und welche er deshalb Fulminursäure nennt (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 95, S. 282).

Wenn man frisch bereitetes, gut ausgewaschenes und noch feuchtes Knallquecksilber in einem Glaskolben mit einer sehr verdünnten Lösung eines Chloralkalimetalls zum Sieden erhitzt, so löst es sich nach viertelstündigem Kochen völlig auf; kurze Zeit darauf tritt aber eine Umsetzung ein, es scheidet sich Quecksilberoxyd mit hellgelber Farbe ab, und wenn die Flüssigkeit während des Kochens die trübe Beschaffenheit verloren hat und klar geworden ist und man sie abfiltrirt, so enthält sie ein Salz der Fulminursäure, nebst einer gewissen Menge Quecksilberchlorid. Versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Salmiaklösung, so wird alles Quecksilber als weisser Präcipitat gefällt und sie giebt dann, nach gehöriger Concentration und Abkühlung, Krystalle des Salzes der Fulminursäure, dessen Chlormetall zur Darstellung verwandt worden war.

Die Entstehung des Salzes lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen: (M = Metall):

1) $3\,CyO, 3\,HgO$ und $3\,MCl$ geben $3\,CyO, 3\,MO$ und $3\,HgCl$, dann:

2) $3\,CyO, \left\{\begin{matrix} 2\,HO \\ MO \end{matrix}\right.$ und $\begin{matrix} HgCl \\ 2\,MCl \end{matrix}$ und $2\,HgO$.

Aus $3\,CyO, 3\,MO$ treten also 2 Aeq. MO aus, und dafür 2 Aeq. HO ein. Dies Wasser ist indess nicht Hydratwasser, sondern gehört zur Constitution der Säure; die Säure ist eine einbasische; 1 Aeq. derselben sättigt 1 Aeq. Metalloxyd.

Die Formel der bei 100°C. getrockneten Säure ist: $C_6N_3H_3O_6 = HO, C_6N_3H_2O_5$.

Die Salze enthalten an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Metall: $C_6N_3H_2MO_6 = MO, C_6N_3H_2O_5$.

Die Salze der Säure sind durch grosse Schönheit ausgezeichnet, sie besitzen starkes Lichtbrechungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung theilt Liebig auch ein sehr zweckmässiges Verfahren zur Bereitung des Knallquecksilbers mit (a. a. O. S. 282).

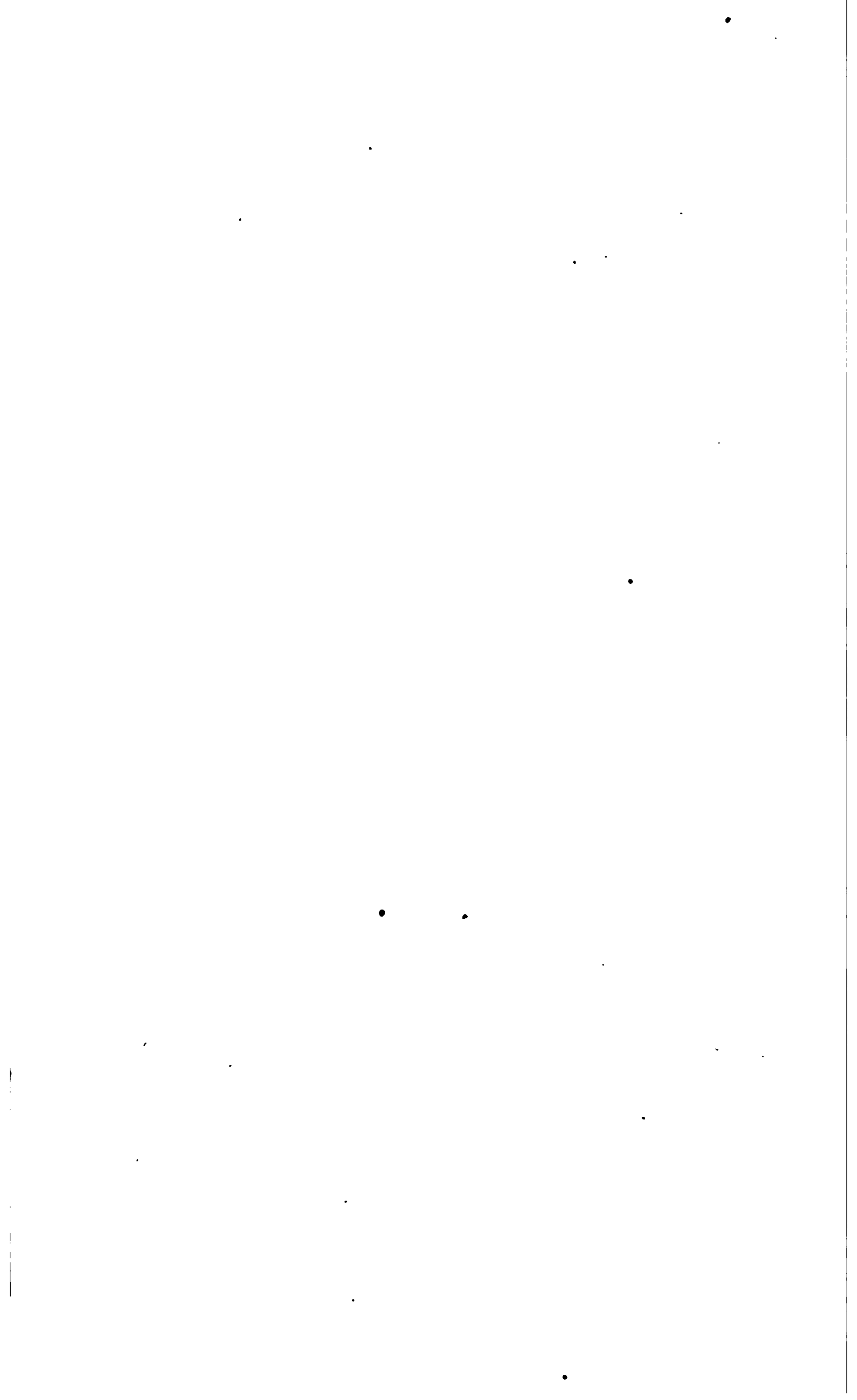
Zu Seite 854. Nach einer neueren Untersuchung Liebig's (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 95, S. 257) ist das Mellan nach der Formel: $C_{18}N_{13}$ zusammengesetzt.

Das krystallisirte Mellankalium entspricht der Formel: $Ka_3C_{18}N_{13} + 10HO$, die Mellanwasserstoffsäure ist: $H_3C_{18}N_{13}$. Neue Wege zur Darstellung beider Verbindungen sind mitgetheilt.

Zu Seite 861. Die wasserfreie Cyamelursäure enthält keinen Wasserstoff. Die Formel des Hydrats ist: $3HO, C_{12}N_7O_3$, die des Kalisalzes: $3KaO, C_{12}H_7O_3$.

Zu Seite 863. Wenn man ganz reinen, trocknen Harnstoff der langsamen Destillation unterwirft, so wird der grösste Theil desselben nicht in Cyanursäure, sondern in einen neuen Körper übergeführt, den man als cyansaures Ammoniak betrachten kann, von welchem sich die Elemente von 2 Aeq. Kohlensäure getrennt haben. Beim Auskochen des Destillationsrückstandes mit Wasser bleibt er ungelöst zurück. Er ist ein kreideähnliches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und Säuren, aus der Lösung durch Neutralisation wieder fällbar. Bei längerer Einwirkung der genannten Lösungsmittel wird er in Ammoniak und Cyansäure zerlegt. Trocken erhitzt, hinterlässt er einen citrongelben Rückstand, der beim starken Glühen in Cyangas und Stickgas zerfällt. Die Formel ist: $C_6N_4H_4O_4$. Er kommt neben Ammelid zu stehen, dem er ausserordentlich gleicht. In der Reihe, welche Seite 867 gegeben ist, erhält er die Formel: $Cy_3M_2O_4 + H_3$. Liebig nennt ihn, nach Henneberg's Vorgange, Melanurensäure (Liebig und Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 371; Liebig, Ebendaselbst, Bd. 95, S. 264).







QD151
O8
1852
v.1
415430
OTTO
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

